UNTERSUCHUNGEN ÜBER DIE KINETIK SCHNELLER CHEMISCHER REAKTIONEN IN LÖSUNGEN MIT HILFE DER TEMPERATURSPRUNG-RELAXATIONSSPEKTROMETRIE

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Georg-August-Universität zu Göttingen

Vorgelegt von
HARTMUT DIEBLER
aus Schleiz

Göttingen 1960

Untersuchungen über die Kinetik schneller chemischer Reaktionen in Lösungen mit Hilfe der Temperatursprung-Relaxationsspektrometrie

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Georg-August-Universität zu Göttingen

vorgelegt von
Hartmut Diebler
aus Schleiz

Göttingen 1960

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

10/61

D 7

Referent: Prof. Dr. C. WAGNER

Korreferent: Prof. Dr. W. Jost

Tag der mündlichen Prüfung: 20. 7. 1960

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Februar 1958 bis März 1960 im Max-Planck-Institut für physikalische Chemie in Göttingen unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. C. WAGNER durchgeführt.

Herrn Prof. Dr. C. WAGNER bin ich für die ständige Förderung dieser Arbeit zu großem Dank verpflichtet. Herrn Dr. M. EIGEN danke ich herzlich für die Anregung zu dieser Arbeit sowie für zahlreiche wertvolle Diskussionen und Herrn Dr. L. DE MAEYER für Unterstützung bei der Konstruktion der Apparatur.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
I. Einleitung	1
II. Grundlagen des Meßverfahrens	4
A. Prinzip der Methode	4
B. Verlauf von Temperatur und Druck	5
C. Gleichgewichtsverschiebung und Absorptionsänderung	8
D. Grundzüge der chemischen Relaxation	11
III. Die Meßanordnung	16
A. Allgemeines	16
B. Erzeugung des Temperatursprungs	17
1. Der Impulskreis	17
2. Die Meßzellen	21
C. Verfolgung des Reaktionsablaufs	23
1. Spektralphotometrische Anordnung	23
2. Empfänger, Verstärkung und Anzeige	25
D. Durchführung der Messungen	27
IV. Messungen und Ergebnisse	30
A. Komplexbildungsreaktionen	30
1. Berylliumsulfat in wässriger Lösung	30
2. Komplexbildung von Metallphthalein mit Mg^{++} und Ca^{++}	36
3. Komplexbildung von Adenosintriphosphorsäure mit Mg^{++} und Ca^{++}	49
B. Protolytische Reaktionen	54
Protonenübergangsreaktionen im System Adenosintriphosphorsäure-Phenolrot	54
C. Redox-Reaktionen	60
Untersuchungen am System $[Fe(CN)_6]^{4-}/[Fe(CN)_6]^{3-}$-Dichlorphenol-indophenol	60
V. Zusammenfassung	66
VI. Literaturverzeichnis	70

I. E i n l e i t u n g

Untersuchungen der Kinetik chemischer Reaktionen in wässrigen Lösungen erfolgen im allgemeinen in der Weise, daß man die reagierenden Komponenten vermischt und anschließend eine der sich mit dem Reaktionsablauf ändernden Eigenschaften - z.B. die Leitfähigkeit, die Lichtabsorption, das Potential einer Ionensorte oder dergleichen - in Abhängigkeit von der Zeit mißt. Sorgt man für eine hinreichend schnelle Vermischung, wie sie mit dem von Hartridge und Roughton (1) um 1920 entwickelten Strömungsverfahren zu erzielen ist, so lassen sich auf diese Weise Reaktionen mit Halbwertszeiten bis herab zu etwa einer Millisekunde erfassen.

Eine Vielzahl von chemischen Vorgängen - vor allem im Bereich der anorganischen und organischen Ionenchemie - vollzieht sich jedoch in wesentlich kürzeren Zeiten. Für das Studium derartig schnell verlaufender Reaktionen wurden in den vergangenen zwei Jahrzehnten verschiedene Methoden geschaffen, denen sehr unterschiedliche Prinzipien zugrunde liegen.

So lassen sich beispielsweise aus den Strom-Spannungs-Kurven elektrochemischer Vorgänge (2 - 6), aus dem zeitlichen Verlauf der Fluoreszenzlöschung bzw.- umwandlung angeregter Moleküle (7 - 9) und aus Messungen der kernmagnetischen Resonanz (10 - 14) unter geeigneten Bedingungen quantitative Aussagen über die Geschwindigkeit schnell verlaufender chemischer Reaktionen ableiten.

Im Gegensatz zu den eben genannten Methoden gestatten die in den letzten Jahren entwickelten Relaxationsverfahren eine direkte Bestimmung von Reaktionsgeschwindigkeiten. Diese Untersuchungsmethoden zeichnen sich außerdem durch eine sehr allgemeine Anwendbarkeit aus und führen zu einer relativ einfachen mathematischen Behandlung der Kinetik der untersuchten Vorgänge (15;16).

Relaxationsverfahren sind durch folgendes Prinzip charakterisiert: Die Gleichgewichtslage eines chemischen Systems wird in möglichst kurzer Zeit um einen kleinen Betrag verschoben. Die gegenüber dieser Änderung wegen der endlichen Reaktionsgeschwindigkeit verzögert erfolgende Einstellung des (neuen) Gleichge-

wichtszustandes gelangt als Funktion der Zeit zur Messung. Die Lage eines chemischen Gleichgewichts ist von äußeren Parametern abhängig, insbesondere von Temperatur, Druck und elektrischer Feldstärke:

$$K = f(T, p, \mathfrak{E}) \qquad (1)$$

Voraussetzung hierfür ist jedoch, daß die Umsetzung mit einer endlichen Reaktionsenthalpie verbunden ist, unter Änderung des Volumens verläuft bzw. eine Ladungsneutralisation einschließt. Alle drei nach Gl. (1) bestehenden Möglichkeiten zur Beeinflussung der Gleichgewichtslage chemischer Systeme sind bereits bei Relaxationsverfahren zur Anwendung gekommen.
1955 beschrieben Eigen, Schoen und De Maeyer (17;18) ein Stoßspannungsverfahren, welches die Bestimmung von Reaktionsgeschwindigkeiten aufgrund der Feldabhängigkeit des Dissoziationsgrades schwacher Elektrolyte - des zweiten Wien-Effektes (19) - ermöglicht. Mit dieser Methode wurde u.a. die Geschwindigkeit der Neutralisationsreaktion gemessen.
Strehlow und Becker (20) entwickelten ein Drucksprungverfahren, bei dem die zu untersuchende Lösung unter einen Druck von 50 Atm. gebracht und plötzlich entspannt wird. Mit Hilfe von Leitfähigkeitsmessungen läßt sich die hierbei auftretende chemische Relaxation verfolgen. Die Anordnung gestattet die Bestimmung von Zeitkonstanten bis herab zu 60 μsec.
Reaktionskinetische Daten können auch aus Messungen der Ultraschallabsorption ermittelt werden (21 - 23). In diesem Falle wirkt die Druckänderung als gleichgewichtsverschiebende Größe in Form ungedämpfter Schwingungen auf die Lösung ein.
Die Anwendung eines Temperatursprunges zur Erzielung einer plötzlichen Änderung der Gleichgewichtslage mit nachfolgender Messung der chemischen Relaxation wurde 1954 von Eigen vorgeschlagen (22). Inzwischen konnte über eine derartige Anordnung berichtet werden (24). Zur Verfolgung des Reaktionsablaufs dient dabei die Messung der Absorptionsänderung im sichtbaren Bereich des Spektrums. Die beschriebene Apparatur gestattet die Ermittlung von Zeitkonstanten zwischen einer Sekunde und

ca. 20 µsec. Der untere Wert stellt jedoch keine grundsätzliche Grenze dar, sondern ist durch die Daten des zur Erzeugung des T-Sprungs erforderlichen Impulskreises bestimmt.
Die Temperatursprung-Methode ist nach bisherigen Erfahrungen zur Untersuchung der Kinetik schneller Reaktionen sehr gut geeignet, insbesondere bietet sie breiteste Anwendungsmöglichkeiten. Es erwies sich daher bald als wünschenswert, den erfaßbaren Meßbereich nach kürzeren Zeiten hin zu erweitern. Gleichzeitig sollte auch die Möglichkeit zu Untersuchungen im ultravioletten Teil des Spektrums geschaffen werden.
Die Konstruktion einer derartigen, leistungsfähigeren Apparatur bildete ein Ziel der in folgendem beschriebenen Arbeit. Ihre Hauptaufgabe bestand jedoch darin, einen Überblick über die Möglichkeiten der Anwendung dieses Verfahrens auf die verschiedenen Arten schneller Reaktionen zu geben. Im wesentlichen werden hierbei drei Typen rasch verlaufender Umsetzungen zu betrachten sein: Komplexbildungsreaktionen (Übergang von Metallionen bzw. metallhaltigen Ionen), protolytische Reaktionen (Übergang von Protonen bzw. OH^- -Ionen) und Redox-Reaktionen (Übertragung von Elektronen).
Besonderes Interesse verdienen Vielkomponentensysteme, in denen mehrere gekoppelte Teilreaktionen ablaufen. In solchen Fällen lassen sich unter Umständen mehrere Relaxationszeiten feststellen, deren Abhängigkeiten von den jeweiligen Untersuchungsbedingungen Einblicke in die Kinetik komplexer Reaktionssysteme eröffnen, wie sie bislang nicht gegeben waren. Besonders aufschlußreich erscheinen derartige Untersuchungen für das Verständnis verschiedener physiologisch bedeutsamer Vorgänge.

II. Grundlagen des Meßverfahrens*

A. Prinzip der Methode

Das Prinzip des Temperatursprungverfahrens geht aus der in Abb. 1 gezeigten schematischen Darstellung hervor.

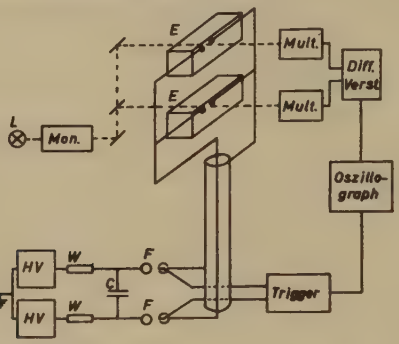


Abb. 1 Prinzip der Temperatursprungmethode

Ein Kondensator C wird von zwei Hochspannungsgeneratoren aufgeladen und anschließend durch Zünden der Funkenstrecken F zur Entladung gebracht. Die Entladung erfolgt aperiodisch gedämpft über zwei parallel angeordnete Elektrodenzellen E, deren eine die zu untersuchende (leitende) Lösung enthält, während die zweite lediglich mit einer (nicht absorbierenden) Elektrolytlösung gleicher Leitfähigkeit gefüllt ist. Die auftretende Stromwärme steigert die Temperatur der Lösungen in den Zellen in ca. einer Mikrosekunde um etwa 10°. Je nach der Reaktionsgeschwindigkeit des zu untersuchenden Systems folgt die Veränderung seiner chemischen Zusammensetzung dem Temperaturanstieg mit einer mehr oder minder großen Verzögerung. Der genaue zeitliche Reaktionsablauf gelangt über die Änderung der Absorption der Lösung zur Messung. Zwei mit Hilfe einer Lichtquelle L,

* Über große Teile der in diesem Abschnitt erörterten Grundlagen ist bereits früher berichtet worden (24). Der Vollständigkeit und des besseren Verständnisses wegen wurde jedoch in der vorliegenden Arbeit auf eine nochmalige Darstellung nicht verzichtet.

eines Monochromators und eines Abbildungssystems erzeugte, parallel verlaufende Bündel monochromatischen Lichts durchdringen die beiden Zellen und fallen jeweils auf einen Photomultiplier. Die Differenz beider Photospannungen wird nach Verstärkung von einem Oszillographen registriert, dessen Horizontalauslenkung gleichzeitig mit dem Zünden der Funkenstrecken gestartet wurde. Die auf dem Bildschirm zur Anzeige gelangende differentiale Änderung der Absorption der Lösung hält man photographisch fest. Es lassen sich auf diese Weise Zeitkonstanten zwischen 1,5 Sekunden und ca. einer Mikrosekunde erfassen. Der gesamte Meßbereich umfaßt also 6 Größenordnungen. Sein oberer Grenzwert ist durch den Beginn von Konvektion und Wärmeleitung in den Zellen gegeben.

B. Verlauf von Temperatur und Druck

Die Entladung eines Kondensators erfolgt nach einem exponentiellen Zeitgesetz:

$$U_t = U_0 \, e^{-\frac{t}{RC}} \qquad (R = \text{const.}) \qquad (2)$$

Für die in den Meßzellen auftretende Temperaturerhöhung ergibt sich daraus

$$\Delta T_t = \int_0^t \frac{U_0^2 \, e^{-\frac{2t}{RC}}}{C_p \cdot R} \, dt \qquad (3)$$

Hierbei bedeuten:

- ΔT_t die Temperaturerhöhung zur Zeit t
- R den Entladungswiderstand des Kreises
- C die Kapazität des Kondensators
- U_0 die Anfangsspannung des Kondensators
- C_p die Wärmekapazität des erwärmten Flüssigkeitsvolumens.

Betrachtet man C_p und R innerhalb des betreffenden Temperaturintervalls als konstant, so vereinfacht sich obige Gleichung zu

$$\Delta T_t = \Delta T_\infty \left(1 - e^{-\frac{2t}{RC}}\right) \tag{4}$$

Die Zeitkonstante der Temperaturänderung hat mithin den Wert

$$\tau_T = \frac{RC}{2} \tag{4a}$$

ΔT_∞ - die Gesamtänderung der Temperatur - ist durch

$$\Delta T_\infty \approx \frac{C \cdot U_o^2}{2 C_p} \approx \frac{C \cdot U_o^2}{2 c_p \cdot \varrho \cdot V} \tag{5}$$

gegeben (c_p = spezifische Wärme der Lösung, ϱ = Dichte, V = Volumen).

Als Folge des Temperaturanstiegs tritt eine thermische Ausdehnung der Flüssigkeit auf, die aber unter den vorliegenden Bedingungen erst nach ca. 10 - 15 μsec zur Ausbildung gelangen kann. Diese Zeit benötigt eine Druckwelle, um aus der Flüssigkeit herauszulaufen (Schallgeschwindigkeit in Wasser: ca. 1500 m/sec). Die Erwärmung jedoch vollzieht sich in etwa 1 μsec, d.h. unter Bedingungen, die dem Verlauf einer Isochore (dV = 0) entsprechen. Diese Tatsache führt zur Ausbildung einer Druckstoßwelle, deren Amplitude sich wie folgt berechnen läßt:

Es gilt:

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T dp = 0$$

bzw.:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = -\frac{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p}{\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T} = \frac{\alpha}{\chi} \tag{6}$$

Bei einer Temperatur von $\vartheta = 20^\circ C$ ergibt sich mit den bekannten Werten für $\alpha = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$, den thermischen Ausdehnungskoeffizienten, und $\chi = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$, den Kompressibilitätskoeffizienten von

Wasser:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = 4{,}6 \ \frac{\text{Atm}}{\text{Grad}}$$

Ein Temperatursprung von ca. 10° erzeugt also eine Druckstoßwelle von der Größenordnung 50 Atm.
Während der ersten 10 - 15 μ sec tritt daher eine zusätzliche Beeinflussung der Gleichgewichtslage des zu untersuchenden Systems gemäß der Beziehung

$$\left(\frac{\partial \ln K}{\partial p}\right)_T = -\frac{\Delta V}{RT} \qquad (7)$$

auf, wobei ΔV die Differenz der partiellen Molvolumina von End- und Ausgangsprodukten bezeichnet. Der Betrag dieses Anteils an der gesamten Gleichgewichtsverschiebung ist jedoch normalerweise um mehr als eine Größenordnung kleiner als der durch die Temperaturänderung bedingte und daher im allgemeinen vernachlässigbar.
Die Druckstoßwelle macht sich aber insofern störend bemerkbar, als in ihrem Gefolge eine Verdünnungswelle auftritt, die Anlaß zu Kavitationserscheinungen und Bläschenbildung gibt. Zerstreuung von Licht führt dann zu Unregelmäßigkeiten im Strahlengang. Die Dauer dieser Störungen verläuft proportional zur Druckamplitude und beträgt bis zu 200 μ sec. Die Größe des Effekts und die Häufigkeit seines Auftretens lassen deutlich eine Abhängigkeit von der Oberflächenspannung der Lösung erkennen, wie sich aus Versuchen mit Seifenlösungen ergab, zeigen aber im übrigen statistischen Charakter. Die rein zufällige Anwesenheit einer mehr oder minder großen Zahl geeigneter Keime in dem von dem Lichtbündel durchstrahlten Flüssigkeitsvolumen macht diese Schwankungen verständlich. Bei höheren RC/2 - Werten ($RC/2 > 20\text{-}30$ μsec, durch Vergrößerung von R zu erreichen) verschwinden die Störungen erwartungsgemäß vollkommen. Unter diesen Bedingungen erfolgt die Erwärmung der Lösung langsamer als der Druckausgleich, eine Stoßwelle kann sich dann nicht mehr ausbilden. Die Bestimmung sehr kleiner Zeitkonstanten wird durch eine vor den Messungen vorzunehmende Abkühlung der ge-

füllten Küvetten bis auf wenige Grade über den Gefrierpunkt ermöglicht. In diesem Temperaturbereich ist die thermische Ausdehnung des Wassers sehr gering (bei 4°C ist $\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = 0$). Gemäß Gl. (6) treten dann auch nur kleine Druckamplituden auf und die Kavitationserscheinungen bleiben aus.

C. Gleichgewichtsverschiebung und Absorptionsänderung

Eine Temperaturänderung bewirkt eine Verschiebung der Gleichgewichtslage eines chemischen Systems. Den quantitativen Zusammenhang gibt die Van't Hoff'sche Gleichung

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} \tag{8}$$

bzw.,für hinreichend kleine Δ T-Werte:

$$\frac{\Delta K}{K} = \frac{\Delta H}{RT} \cdot \frac{\Delta T}{T} \tag{8a}$$

Δ H bezeichnet hierbei die Reaktionsenthalpie des betrachteten Systems. Im allgemeinen ist Δ H genügend groß, um unter den Meßbedingungen eine für die Beobachtung ausreichende Verschiebung von K herbeizuführen. Dieser Sachverhalt bildet die Ursache für den weiten Anwendungsbereich der Methode.
Im folgenden sollen einige ausgezeichnete Fälle etwas näher beschrieben werden.
Für ein einstufiges Reaktionssystem der Art

$$AB \rightleftharpoons A + B$$

ergibt sich aus dem Massenwirkungsgesetz in der Gestalt

$$K = c_0 \cdot \frac{\alpha^2}{1-\alpha} \tag{9}$$

(c_0 = Gesamtkonzentration, α = Dissoziationsgrad. Der Einfluß der Aktivitätskoeffizeienten sei vernachlässigt)

und Gl. (8a):

$$\frac{\Delta c_A}{c_A} = \frac{\Delta c_B}{c_B} = \frac{\Delta \alpha}{\alpha} = \frac{1-\alpha}{2-\alpha} \cdot \frac{\Delta H}{RT} \cdot \frac{\Delta T}{T}$$

sowie

$$-\frac{\Delta c_{AB}}{c_{AB}} = \frac{\alpha}{2-\alpha} \cdot \frac{\Delta H}{RT} \cdot \frac{\Delta T}{T}$$

Folgende Grenzfälle lassen sich unterscheiden:

1.) $\alpha \longrightarrow 1$ (starke Dissoziation). Man erhält

$$\frac{\Delta c_A}{c_A} = \frac{\Delta c_B}{c_B} \longrightarrow 0 \quad ; \qquad -\frac{\Delta c_{AB}}{c_{AB}} \longrightarrow \frac{\Delta K}{K}$$

2.) $\alpha \longrightarrow 0$ (schwache Dissoziation). Es resultiert

$$\frac{\Delta c_A}{c_A} = \frac{\Delta c_B}{c_B} \longrightarrow \frac{1}{2}\frac{\Delta K}{K} \quad ; \qquad -\frac{\Delta c_{AB}}{c_{AB}} \longrightarrow 0$$

Im Falle $\alpha = 0{,}5$ ist

$$\frac{\Delta c_A}{c_A} = \frac{\Delta c_B}{c_B} = -\frac{\Delta c_{AB}}{c_{AB}} = \frac{1}{3}\frac{\Delta K}{K}$$

Diese Beziehungen sind bei Durchführung der Experimente zu berücksichtigen.

Soll während des Versuchs die Konzentration einer der Komponenten konstant gehalten werden, so ist dazu deren Pufferung mit Hilfe eines weiteren Gleichgewichts erforderlich. Man gelangt zu einem zweistufigen Reaktionssystem

$$\begin{aligned} A + B &\rightleftharpoons AB \\ A + C &\rightleftharpoons AC \end{aligned}$$

wobei c_C, $c_{AC} \gg c_A$, c_B, c_{AB} sei. A ist dann die gepufferte Komponente, $A + C \rightleftharpoons AC$ das Pufferglеichgewicht.

Unter diesen Bedingungen errechnet sich für die Änderung der Konzentration von B :

$$\Delta c_B = \frac{K \cdot c_A \cdot c_0}{(K + c_A)^2} \cdot \frac{(\Delta H_{AB} - \Delta H_{AC})}{RT} \cdot \frac{\Delta T}{T} \qquad (10)$$

mit

$$K = \frac{c_A \cdot c_B}{c_{AB}} \quad , \; c_0 = c_{AB} + c_B$$

Gleichung (10) besagt, daß die zu untersuchende Reaktion $A + B \rightleftharpoons AB$ auch dann noch eine Verschiebung ihrer Gleichgewichtslage erfährt, wenn ihre Reaktionsenthalpie $\Delta H_{AB} = 0$ ist. Es muß lediglich gelten: $\Delta H_{AB} - \Delta H_{AC} \neq 0$. Ursache der Verschiebung ist unter diesen Umständen die vom Puffergleichgewicht stoßartig geänderte Konzentration an A. In derartigen Fällen wäre daher die Bezeichnung "Konzentrationssprung-Verfahren" zutreffender.

Von einer Betrachtung höherstufiger Systeme soll hier abgesehen werden, zumal die Reaktionsenthalpien der einzelnen Teilschritte in vielen Fällen nicht bekannt sind. Die Konzentrationsverschiebung der absorbierenden Komponente kann jedoch stets experimentell aus der Änderung der Lichtintensität ermittelt werden. Für diese besteht - wie sich aus dem Lambert-Beer'schen Gesetz ableiten läßt - die allgemein gültige Beziehung

$$\Delta I = -2{,}3 \cdot \varepsilon \cdot d \cdot I_a \cdot \Delta c \qquad (11)$$

Es bedeuten:

ΔI = Änderung der Lichtintensität
I_a = Intensität des vor dem T-Sprung auf die Multiplier fallenden Lichts
ε = dekadischer molarer Extinktionskoeffizient der farbigen Komponente
Δc = Änderung der Konzentration der absorbierenden Komponente
d = Schichtdicke der Lösung

Für den Spezialfall des oben beschriebenen zweistufigen Puffersystems erhält man aus den Gleichungen (10) und (11):

$$\Delta I = -2{,}3 \cdot \varepsilon \cdot d \cdot I_a \, \frac{K \cdot c_A \cdot c_0}{(K + c_A)^2} \cdot \frac{(\Delta H_{AB} - \Delta H_{AC})}{RT} \cdot \frac{\Delta T}{T} \qquad (12)$$

Eine optische Methode zur Verfolgung des Reaktionsablaufs bietet den Vorteil, daß sich hierbei ohne weiteres Konzentrationsänderungen von Reaktionspartnern sehr geringer Konzentration neben einem um mehrere Größenordnungen höheren Überschuß an anderen Substanzen nachweisen lassen. Allerdings ist erforderlich, daß eine der reagierenden Komponenten durch eine spezifische Absorptionsbande hinreichender Intensität ausgezeichnet ist. In vielen Fällen, in denen diese Bedingung nicht von vorn herein erfüllt ist, läßt sich die zu untersuchende Reaktion über einen gemeinsamen Partner an ein zweites, eine absorbierende Komponente enthaltendes Gleichgewicht ankoppeln und dadurch einer Beobachtung zugänglich machen. Es muß dann aber die Gewähr dafür gegeben sein, daß die Gleichgewichtseinstellung des angekoppelten Indikatorsystems schnell gegenüber der der betrachteten Reaktion erfolgt.

D. Grundzüge der chemischen Relaxation

Die zur Einstellung des Gleichgewichts führende chemische Reaktion verläuft im Falle kleiner Abweichungen von diesem nach einer Exponentialfunktion.
Es gilt:

$$\frac{d\Delta c}{dt} = \frac{\Delta\bar{c} - \Delta c}{\tau} \qquad (13)$$

Hierbei bezeichne $\Delta\bar{c}$ für eine gegebene Komponente die Änderung des Gleichgewichtswertes der Konzentration, Δc die Abweichung der vorliegenden Konzentration von der des ursprünglichen Gleichgewichts und τ die Relaxationszeit.

$\Delta\bar{c}$ ist jedoch selbst eine Funktion der Zeit, für die sich mit $\Delta\bar{c} \propto \Delta T$ und Gl. (4)

$$\Delta\bar{c}_t = \Delta c_\infty \cdot \left(1 - e^{-\frac{2t}{RC}}\right) \qquad (14)$$

ergibt.

Einsetzen in Gl. (13) liefert:

$$\frac{d\Delta c}{dt} + \frac{\Delta c}{\tau} = \frac{1}{\tau} \cdot \Delta c_\infty \left(1 - e^{-\frac{2t}{RC}}\right) \qquad (15)$$

Die Lösung dieser Differentialgleichung lautet:

$$\Delta c_t = \Delta c_\infty \left[1 - \frac{1}{1 - \frac{RC}{2\tau}} \cdot e^{-\frac{t}{\tau}} - \frac{1}{1 - \frac{2\tau}{RC}} \cdot e^{-\frac{2t}{RC}}\right] \qquad (16)$$

Es lassen sich zwei Grenzfälle unterscheiden:

1. $\tau \ll \tau_T = \frac{RC}{2}$ Gl. (16) vereinfacht sich zu

$$\Delta c_t = \Delta c_\infty \cdot \left(1 - e^{-\frac{2t}{RC}}\right)$$

Die Konzentrationen ändern sich nach dem gleichen Zeitgesetz wie die Temperatur (Gl. (4)), da sich das chemische Gleichgewicht in Zeiten einstellt, die klein gegenüber τ_T sind. Das System ist also immer im Gleichgewicht und kann der Temperaturänderung ohne Verzögerung folgen.
Dieser Fall ist für die Bestimmung von Reaktionsgeschwindigkeiten wenig geeignet, es läßt sich lediglich ein oberer Grenzwert für τ angeben.

2. $\tau \gg \tau_T = \frac{RC}{2}$, die Relaxationszeit der Temperaturerhöhung ist klein gegenüber der der chemischen Gleichgewichtseinstellung. Man erhält aus Gl. (16)

$$\Delta c_t = \Delta c_\infty \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau}}\right) \qquad (17)$$

Dieser Fall liegt bei den Untersuchungen normalerweise vor. Die Änderung der Konzentrationen erfolgt nach einem exponentiellen Zeitgesetz. Der gleiche Verlauf ergibt sich mit Gl. (11) für die Änderung der Lichtintensität:

$$\Delta I_t = \Delta I_\infty \cdot \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau}}\right) \qquad (18)$$

Gl. (18) dient zur direkten Bestimmung von τ .
Zieht man es vor, das Zeitgesetz für die Konzentrationsänderung durch die Abweichungen vom neuen, durch die höhere Temperatur gegebenen Gleichgewicht - bezeichnet mit $\Delta C'$ - auszudrücken, so ist zu schreiben:

$$\frac{d\Delta c'}{dt} = -\frac{\Delta c'}{\tau} \qquad (13a)$$

oder, nach Integration:

$$\Delta c'_t = \Delta c_\infty \; e^{-\frac{t}{\tau}} \qquad (17a)$$

Diese Formulierung läßt die anschauliche Bedeutung von τ besonders klar erkennen: Die Relaxationszeit bezeichnet das Zeitintervall, in dem sich die Gleichgewichtseinstellung bis auf den e-ten Teil vollzogen hat.

Eine quantitative Bestimmung von τ ist auch dann noch möglich, wenn die Zeitkonstanten der Temperatur- und Konzentrationsänderungen annähernd gleich sind, $\tau \approx \tau_T = RC/2$ Hierzu ist die Anwendung der ausführlichen Gleichung (16) erforderlich. Die Unsicherheit der Auswertung ist allerdings wesentlich größer als im vorher besprochenen Fall ($\tau \gg \tau_T$).

Aus der experimentell bestimmten Relaxationszeit lassen sich nun die einzelnen Geschwindigkeitskonstanten ableiten. Für eine einfache Reaktion des Typs

$$A + B \underset{k_{21}}{\overset{k_{12}}{\rightleftharpoons}} AB$$

ergibt sich aus dem Ausdruck für die Reaktionsgeschwindigkeit

$$\frac{dc_A}{dt} = \frac{dc_B}{dt} = -\frac{dc_{AB}}{dt} = k_{21} \cdot c_{AB} - k_{12} \cdot c_A \cdot c_B$$

und Gl. (13a)

$$\tau = \frac{1}{k_{21} + k_{12}(\bar{c}_A + \bar{c}_B)} \qquad (19)$$

wobei die $\bar{c}$ die Gleichgewichtskonzentrationen bezeichnen. Ist die Konzentration eines der Reaktionspartner - z.B. $\bar{c}_A$ - gepuffert, so erhält man statt dessen

$$\tau = \frac{1}{k_{21} + k_{12} \cdot \bar{c}_A} \qquad (19a)$$

Durch geeignete Wahl der Konzentrationsverhältnisse lassen sich in zahlreichen Fällen die Relaxationszeiten in einen für die Messungen bequemen Zeitbereich legen.
Liegt ein zweistufiges Reaktionssystem vor, z.B.

$$A + B \underset{k_{21}}{\overset{k_{12}}{\rightleftharpoons}} C$$

$$C + D \underset{k_{32}}{\overset{k_{23}}{\rightleftharpoons}} E$$

so treten zwei Relaxationseffekte auf, deren τ -Werte jedoch nicht mit denen der beiden Einzelreaktionen identisch sind. Man gelangt zu den Zeitkonstanten des Systems durch Kombination der Ausdrücke für die Reaktionsgeschwindigkeiten der beiden Teilschritte mit dem Massenerhaltungssatz. Es resultiert dann ein Differentialgleichungssystem der Gestalt

$$\frac{d\Delta c_1}{dt} = a \cdot \Delta c_1 + b \cdot \Delta c_2$$

$$\frac{d\Delta c_2}{dt} = d \cdot \Delta c_1 + e \cdot \Delta c_2$$

wobei Δc_1 und Δc_2 die Abweichungen der Konzentrationen z.B. der Ausgangsstoffe (A,B) und Endprodukte (E) von ihren Gleichgewichtswerten bezeichnen. Die Faktoren a,b,d und e setzen sich aus den Einzelgeschwindigkeitskonstanten k_i zusammen. Die Δc stellen Glieder der Gestalt $\sum A_i \cdot e^{\lambda_i \cdot t}$ dar. Man gewinnt die Eigenwerte λ dieses Systems - es sind die negativen reziproken Relaxationszeiten - nach Einführung der Ausdrücke $\sum A_i \cdot e^{\lambda_i \cdot t}$ in die obigen Differentialgleichungen und Umformung als Lösungen der Determinante

$$\begin{vmatrix} (a-\lambda) & b \\ d & (e-\lambda) \end{vmatrix} = 0$$

Bei derartigen zwei- und den analog zu behandelnden höherstufigen Reaktionssystemen werden die auf diese Weise gewonnenen Ausdrücke für die Relaxationszeiten τ mitunter recht kompliziert. Im allgemeinen lassen sich jedoch auf Grund von Abschätzungen

und Kenntnissen der Geschwindigkeitskonstanten bestimmter Reaktionstypen zulässige Vereinfachungen vornehmen, die die Ausdrücke für τ auf eine für praktische Zwecke brauchbare Gestalt zurückführen.
Auf einige Einzelheiten wird in den später zu besprechenden speziellen Beispielen eingegangen werden.

III. Die Meßanordnung

A. Allgemeines

Die für die ersten, orientierenden Versuche benutzte Apparatur (24) wies noch in verschiedenen Beziehungen beträchtliche Mängel auf, die zu erheblichen Einschränkungen hinsichtlich der einer experimentellen Untersuchung zugänglichen Reaktionssysteme führten: Zeitkonstanten < 20 μsec ließen sich aufgrund der Eigenschaften des Impulskreises ($R \sim 40\,\Omega$; $C = 1 \cdot 10^{-6}$F) nicht erfassen; auch bedeutete die Verwendung einer Wolframlampe und Interferenzfilter zur Erzeugung der monochromatischen Lichtstrahlung eine starke Einengung des für die Messungen zur Verfügung stehenden Spektralbereichs.

Angestrebt wurde demgegenüber eine Meßanordnung gesteigerter Empfindlichkeit, die Untersuchungen im gesamten sichtbaren sowie im UV-Gebiet des Spektrums gestattet und einen um wenigstens eine Größenordnung nach kürzeren Zeiten hin erweiterten Meßbereich aufweist. Das erstgenannte Ziel ist mit Hilfe einer vollständigen spektralphotometrischen Einrichtung einschließlich einer geeigneten Lichtquelle hoher Intensität ohne besondere Schwierigkeiten zu erreichen. Die Möglichkeit zur Bestimmung kürzerer Relaxationszeiten setzt eine Erniedrigung der Zeitkonstanten der Temperaturerhöhung ($\tau_T = RC/2$) voraus, die nur durch eine Verkleinerung des Wertes für C (um einen Faktor > 10) erzielt werden kann, da R praktisch festgelegt ist (die Ionenstärke der Lösung soll den Wert 0,1 nicht wesentlich überschreiten, damit der Einfluß der Aktivitätskoeffizienten in mäßigen Grenzen gehalten wird und in dieser Hinsicht ähnliche Bedingungen wie bei physiologischen Vorgängen vorliegen). Eine solche Maßnahme macht andererseits eine erhebliche Erhöhung der Ladespannung des Kondensators erforderlich - 60 bis 100 KV, gegenüber 8 KV bei $C = 1 \cdot 10^{-6}$F -, damit die der Lösung pro Impuls zugeführte Energiedichte $\left(\frac{E}{V} = \frac{C \cdot U_0^2}{2V}\right)$ aufrecht erhalten bleibt oder nach Möglichkeit noch vergrößert wird.

Die Handhabung und Anwendung derart hoher Spannungen verlangt einen beträchtlichen apparativen Aufwand, der den Bau einer

vollständig neuen Meßanordnung notwendig macht. Darüber hinaus treten bei der Bestimmung sehr kleiner Zeitkonstanten einige spezielle Probleme auf (Kavitationserscheinungen, Einstreueffekte) , über die in dieser Arbeit an anderer Stelle näher berichtet wird.

B. Erzeugung des Temperatursprungs

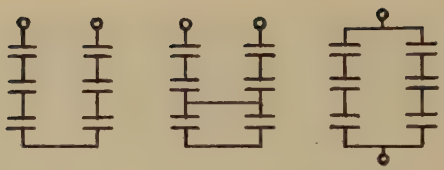
1. Der Impulskreis

Als Hochspannungsquelle dienen zwei Generatoren der Firma Neutronic Associates (Ozone Park, N.Y.), Typ 24 MR, mit von +5 bis +50 KV bzw. -5 bis -50 KV regelbarer Spannung. Insgesamt stehen also 10^5 Volt zur Verfügung. Jedes Gerät besitzt eine sekundärseitige Leistung von 60 Watt. Die Aufladung des Kondensators erfolgt über Widerstände von 5 MΩ , 20 W. Nach jedem Impuls bewirken zusätzlich in den Steuerkreis der Generatoren eingebaute RC-Glieder, daß die mit Hilfe von Thyratrons vollständig heruntergezogene Spannung nur langsam wieder ansteigt. Die Zeit bis zum Erreichen des Höchstwertes ist stufenweise regelbar und beträgt 15 sec bis 1,5 min. Außerdem wird für symmetrische Aufladung Sorge getragen.

Zum Zwecke der besseren Anpassung an die Anforderungen des jeweiligen Experiments wurden sechs umschaltbar angeordnete Kondensatoren in den Impulskreis eingebaut. Hierfür fanden Spezial-Stoßkondensatoren besonders kleiner Eigeninduktivität der Fa. Hydrawerk AG (Berlin) Verwendung. Die Kapazität eines Einzelkondensators beträgt 0,1 μF, seine Eigeninduktivität 0,05 μH, die Nennspannung 20 KV. Die drei möglichen Schaltstellungen und die ihnen entsprechenden Daten gibt die Übersicht auf der nächsten Seite wieder.

Jedem der Kondensatoren liegt ein Hochohmwiderstand von 400 MΩ parallel. Ein gleichmäßiger Spannungsabfall an der Kondensatorenkette ist damit gewährleistet.

Für die Umschaltung wurde eine Vorrichtung konstruiert, deren Bau und Wirkungsweise in Abb. 2 schematisch dargestellt sind. Im Inneren der beiden ruhenden Schaltergehäuse A und B kreisen bei Drehung ihrer gemeinsamen Achse C starr mit dieser verbun-

Kondensatoranordnung			
$U_{max.}$ (KV)	100	80	60
C (μF)	0,017	0,025	0,067
$\tau_T = RC/2$ (sec)	0,34	0,5	1,3 (R = 40 Ω)
$E = C \cdot U^2/2$ (Wsec)	85	80	120

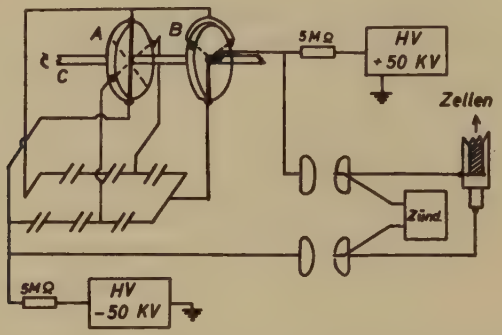


Abb. 2 Schematische Darstellung des Impulskreises einschließlich der Schaltvorrichtung.

dene Metallzapfen und öffnen bzw. schließen den Kontakt zwischen den Enden der verschiedenen Zuleitungen. Die Gehäuse sind - ebenso wie die Achse - aus Kunststoff gefertigt und besitzen die Gestalt flacher Zylinder. Ihr Durchmesser beträgt 20 cm. Eine derartige Dimensionierung ist wegen der an diesen Schalterteilen auftretenden hohen Spannungen erforderlich. Abb. 2 zeigt die für 60 KV bestimmte Kondensatoranordnung. Die beiden anderen Schalterstellungen gehen aus dieser durch Drehen der Achse um jeweils 120° hervor.

Auf der Achse des Umschalters ist außerdem noch ein Niederspannungsschalter angebracht, der über einen mit den Steuerkreisen der Generatoren verbundenen Spannungsteiler ein Überschreiten der

jeweilig zulässigen Höchstspannung (60, 80 oder 100 KV) verhindert. Eine zweite Spannungsteileranordnung dient zur stufenweisen Regelung der sekundärseitig erzeugten Hochspannung. Bis 60 KV läßt sie sich außerdem auch kontinuierlich variieren.
Die Pole der Funkenstrecken besitzen einen Durchmesser von 8 cm und eine maximale Stärke von 3 cm. Die Form ihres Querschnitts ist aus Abb. 2 ersichtlich. Durch geeignete Wahl des von 0-60 mm stetig veränderlichen Abstands der Funkenstreckenkörper läßt sich erreichen, daß die anwachsende Spannung bei einem bestimmten Wert selbst den Durchschlag herbeiführt. Es besteht aber auch die Möglichkeit, mit Hilfe einer in je einen der Pole isoliert eingesetzten Zusatzelektrode und einem ihr zugeleiteten Impuls in einem gegebenen Moment an der Oberfläche dieses Pols einen Hilfsfunken zu erzeugen, der dann die eigentliche Entladung auslöst.
Die zur Erzeugung der Hochspannungsimpulse dienenden Teile - Ladewiderstände, Kondensatoren, Umschalter und Funkenstrecken - sind zwecks Abschirmung des während der Entladung auftretenden elektrischen Feldes in einem gegenüber den übrigen Teilen der Apparatur isoliert aufgebauten und getrennt geerdeten Leichtmetallkasten von 67 x 63 x 45 cm Größe untergebracht. Die sichere Handhabung einer Spannung von 100 KV auf solch engem Raum erfordert einige Vorsichtsmaßnahmen. Insbesondere ist darauf zu achten, daß an den Metallteilen keinerlei Spitzen oder scharfkantige Ecken auftreten, die infolge ihrer kleinen Krümmungsradien an diesen Stellen zu extrem hohen Feldstärken führen. Mitunter genügt schon eine kaum fühlbare Unebenheit, um Sprühentladungen und Durchschläge hervorzurufen. Alle Leitungen wurden daher aus sorgfältig geglättetem Kupfer-Rundmaterial von 8 mm Durchmesser hergestellt,und die würfelförmigen Kondensatoren erhielten Umhüllungen in Gestalt von Metall-Hohlzylindern, deren obere und untere Ränder mit Wulstringen versehen sind.
Abb. 3 zeigt die Impulserzeugungsanlage in dem (einseitig geöffneten) Metallkasten. Die Zuführung der Hochspannung von den Generatoren erfolgt durch zwei in den Seitenwänden befindliche Öffnungen. Die im Bild oben herausragende Säule stellt ein Koaxialkabel dar, welches dem Anschluß der Küvetten an diesen Teil der

Apparatur dient.

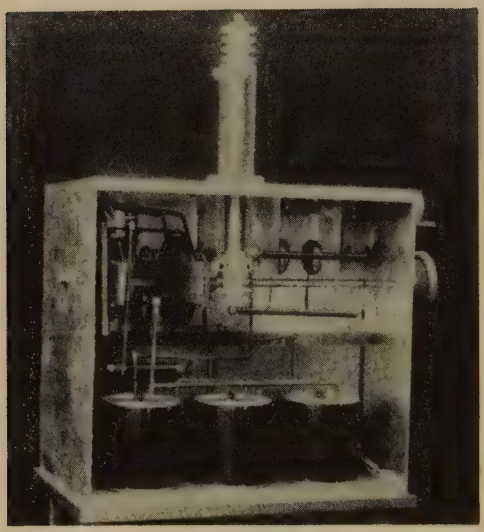


Abb. 3

Impulsgenerator

Zu Beginn des Entladungsvorganges fließt in dem Impulskreis ein Strom von etwa 3000 Ampere, dessen Magnetfeld durch Einstreuung auf die Photomultiplier und die Verstärkungseinrichtung kurzzeitige Störungen der Meßsignale hervorruft. Die induzierten Störspannungen sind den Änderungen des Magnetfeldes bzw. der Stromstärke mit der Zeit proportional:

$$U_{ind.} \sim \frac{d\mathfrak{B}}{dt} \sim \frac{d\mathfrak{J}}{dt}$$

Während der Entladung erreicht der Differentialquotient $\frac{d\mathfrak{J}}{dt}$ extrem hohe Werte, die bis zur Größenordnung 10^{11} A/sec gehen. Zur Unterdrückung des Einstreueffektes ist eine Abschirmung des Magnetfeldes erforderlich. Aus diesem Grund wurden der den Impulsgenerator enthaltende Metallkasten, der Küvettenraum sowie

das Koaxialkabel mit einer 1 bzw. 2 mm starken μ-Metallschicht umgeben.

2. Die Meßzellen

Die Gestalt der benutzten Meßzellen ist aus der in Abb. 4 wiedergegebenen Photographie ersichtlich.

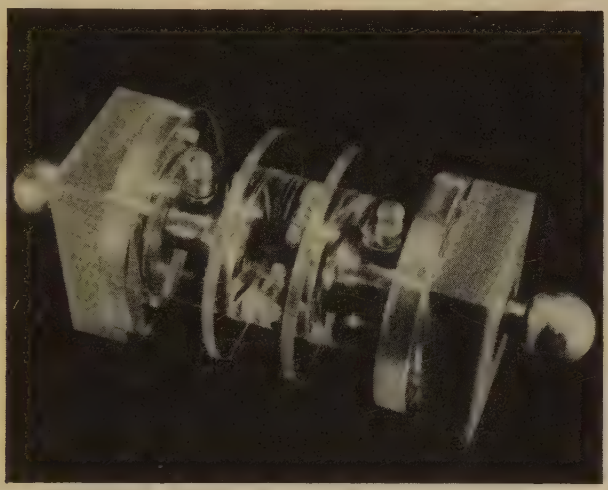
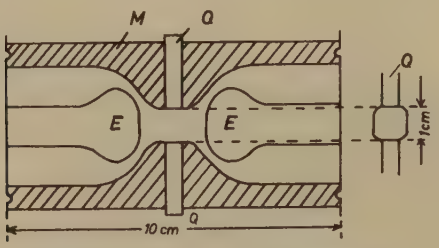


Abb. 4 Meßzelle

Ein ausgefräster Plexiglaszylinder von 10 cm Länge und 40 ml Inhalt dient zur Aufnahme der Lösung. An seinen beiden Stirnflächen sind über Gummiring-Dichtungen quaderförmige Kunststoffblöcke angeschraubt, die die platinierten Elektroden einschließlich der nach außen gerichteten Hochspannungsanschlüsse tragen. Zum Füllen und Entleeren der Küvetten dienen zwei auf dem Rücken des Mittelteils befindliche, durch Stopfen luftdicht verschließbare Öffnungen. Die aufgeklebten Plexiglasringe stellen eine Schutzmaßnahme gegen Gleitfunken und Überschläge dar. Das Lichtbündel durchdringt die Zelle senkrecht zu ihrer Längsachse in horizontaler Richtung. Zu seiner Führung sind in den Küvettenmantel zwei zylindrische Stäbe aus Ultrasil-Quarzglas von 5 mm

Durchmesser eingekittet.
Der Mittelteil einer Zelle ist zur Verdeutlichung der konstruktiven Einzelheiten in Abb. 5 noch einmal schematisch dargestellt. Im rechten Teil der Figur ist der Querschnitt der in der Mitte der Zelle verbleibenden Öffnung skizziert.



M = Plexiglas-Mantel; Q = Quarzglasstäbe
E = Elektroden

Abb. 5

Schematische Darstellung des Mittelteils der Meßzellen

Die lichte Weite des Zylinders besitzt zwischen den Elektroden E eine Einschnürung, die das der Erwärmung unterworfene Flüssigkeitsvolumen auf etwa 2 ml beschränkt. Der Hauptzweck dieser Formgebung liegt jedoch darin, das während der Entladung zwischen den Elektroden sich ausbildende elektrische Feld in dem von dem Lichtstrahl durchlaufenen Bereich annähernd homogen zu gestalten und somit in diesem Gebiet eine gleichmäßige Erwärmung der Lösung zu erzielen. Insbesondere darf kein Temperaturgradient senkrecht zur Ausbreitungsrichtung des Lichtbündels auftreten. Bei Nichtbeachtung dieses Punktes machen sich als Folge der Temperaturabhängigkeit des Brechungsindex wässriger Lösungen Linseneffekte bemerkbar, die zu starken Unregelmäßigkeiten im Strahlengang führen.
Weiterhin ist es unerläßlich, dafür zu sorgen, daß im Bereich des elektrischen Feldes keinerlei Kanten, Ecken oder Spitzen vorhanden sind, die lokal unzulässig hohe Werte der Feldstärke hervorrufen und zum Auftreten von Gleitfunken und Durchschlägen Anlaß geben. Alle betreffenden Teile müssen daher sorgfältigst geglättet und abgerundet werden (siehe Abb. 5). Für den Fall eines Durchschlags wird die Entladung durch einen in Reihe mit den Küvetten angeordneten 1Ω - Widerstand (Kohlestift) gedämpft.

Die Zellen sind beidseitig über 100 MΩ geerdet.
Für die Messungen stehen zwei Küvettenarten zur Verfügung, die sich aber nur unwesentlich unterscheiden. Der Elektrodenabstand beträgt 2,0 bzw. 1,0 cm, das erwärmte Lösungsvolumen ca. 2,5 und ca. 1,5 ml. Beide Typen haben sich bis zum Höchstwert der Spannung (100 KV) gut bewährt.

C. Verfolgung des Reaktionsablaufs

1. Spektralphotometrische Anordnung

Der Aufbau der zur Verfolgung des Reaktionsablaufs gewählten spektralphotometrischen Einrichtung sei anhand von Abb. 6 erläutert:

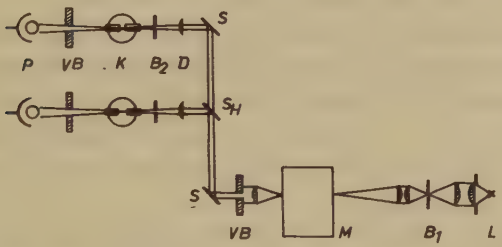


Abb. 6

Schema der spektralphotometrischen Anordnung

Die in erster Näherung als punktförmig anzusprechende, von der Lampe L beleuchtete Blende B_1 (Ø = 0,25 mm) gelangt als sekundäre Lichtquelle auf dem Eingangsspalt des Monochromators M zur Abbildung. Die den Monochromator verlassende monochromatische Strahlung wird parallel gerichtet und mit Hilfe der Spiegel S sowie des halbdurchlässigen Spiegels S_H in zwei parallel verlaufende Lichtbündel annähernd gleicher Intensität geteilt. Die Sammellinsen D bewirken, daß die beiden Strahlen nach dem Durchlaufen der Küvetten K schwach divergierend auf die Kathoden der Multiplier P fallen. Vor den Zellen angebrachte Lochblenden B_2 begrenzen die Bündeldicke in diesem Bereich auf 3 mm. Im Strahlengang befinden sich weiterhin drei Verschlüsse und Blenden

veränderlicher Öffnung VB.
Wegen der Länge des Lichtweges und der Abhängigkeit des von den Photomultipliern gelieferten Signal/Rausch-Verhältnisses von dem auf ihre Kathoden auffallenden Lichtstrom ist die Verwendung einer Lampe sehr hoher Intensität angezeigt. Als solche dient in dieser Anordnung eine luftgekühlte Xenon-Hochdruck-Leuchte, Typ XBO 301 (Osram). Ihre Leistungsaufnahme beträgt 300 W, die Stromstärke 20 A. Der Lichtbogen (Größe 1 X 1 mm) besitzt eine Leuchtdichte von 45 000 Stilb. Zur Verminderung der Instabilität des Bogens wird die Lampe mit Gleichstrom betrieben. Xenon-Hochdruckleuchten geben im sichtbaren und im ultravioletten Teil des Spektrums kontinuierliche Emission. Da Lampenkolben, Monochromatorprisma, Multiplierfenster und alle Linsen aus Quarz bestehen, ist die Anordnung auch für Messungen im UV-Bereich eingerichtet.

Die Erzeugung monochromatischen Lichts erfolgt mit dem Einfach-Monochromator Modell 4MQII von Zeiss.
Der Strahlenteilungsspiegel S_H wurde von der Fa. Zeiss-Winkel, Göttingen, durch Aufdampfen von Chrom auf eine dünne Quarzplatte gefertigt. In Verbindung mit einem Differenz-Meßverfahren bewirkt diese Art der Lichtteilung, daß sich Intensitätsschwankungen der Lampe weitgehend kompensieren. Die total reflektierenden Spiegel S stellen Al-Oberflächenspiegel dar.
Die gesamte spektralphotometrische Einrichtung ist auf eine Aluminium-Grundplatte montiert. Das Chassis wurde von der Fa. Sartorius, Göttingen, gegossen und ruht auf Schwingmetall-Puffern. Abb. 7 zeigt eine Aufnahme dieses Teils der Apparatur.

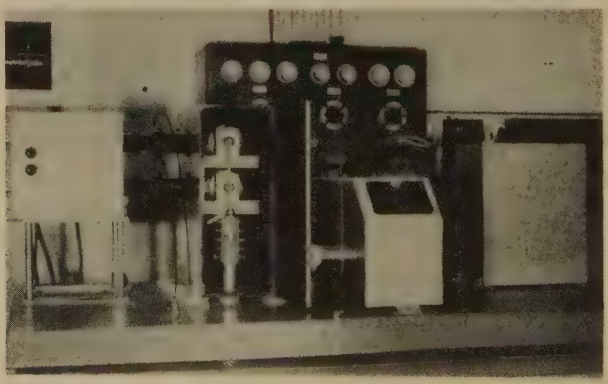


Abb. 7 Spektralphotometrische Anordnung

Die drei in Abb. 7 sichtbaren Kästen enthalten (von rechts nach links) Lampe, Messküvetten und Photomultiplier. Der Strahlenverlauf ist zum Schutz gegen die Einstreuung von Fremdlicht vollständig abgedeckt.

2. Empfänger, Verstärkung und Anzeige

Die als Empfänger für die monochromatische Lichtstrahlung gewählten Photomultiplier (Type 6256 von E.M.I. Electronics, England) zeichnen sich durch einen sehr geringen Dunkelstrom aus ($\sim 10^{-8}$A) und erlauben Messungen bis herab zu 200 mμ. Oberhalb 600 mμ jedoch liefern ihre Cäsium/Antimon-Photokathoden nur noch sehr kleine Quantenausbeuten. 13 Dynoden dienen der Verstärkung des Elektronenstromes. Seine Anstiegszeit beläuft sich auf etwa 10^{-8} sec. Die von 500 Volt bis 1500 Volt stufenweise regelbare Multiplierspannung wird von einem von De Maeyer entwickelten Netzgerät erzeugt und auf 0,01 % stabilisiert. Eine derartige Konstanz ist erforderlich, da der Verstärkungsfaktor der Sekundärelektronenvervielfacher etwa mit der fünften Potenz der Spannung ansteigt.
Für das Signal/Rausch-Verhältnis S/N (N = Noise) besteht die Beziehung (25):

$$\left(\frac{S}{N}\right)^2 = \frac{\phi \cdot E}{2e \cdot \Delta f} \qquad (e = \text{Elementarladung}) \qquad (20)$$

Bei gegebener Kathodenempfindlichkeit E (μA/lm) und Bandbreite Δf (Hertz) bedarf es also eines hohen Lichtstromes ϕ (lm), um dieses Verhältnis günstig zu gestalten. Der Anodenstrom $I_a = I_p \cdot V$ (I_p = Primärstrom, V = Verstärkungsfaktor) soll jedoch 1 mA nicht wesentlich überschreiten, sonst geht infolge der Ausbildung von Raumladungswolken in den Multipliern die Proportionalität zwischen Anodenstrom und einfallender Lichtmenge verloren. Gegebenenfalls vermeidet man eine Übersteuerung durch Vermindern des das Signal/Rausch-Verhältnis nicht beeinflussenden Verstärkungsfaktors, also der Multiplierspannung.
Jeder der beiden Sekundärelektronenvervielfacher ist zum Schutz gegen einstreuende Magnetfelder mit einer μ-Metallumhüllung versehen. Eine weitere μ-Metall-Abschirmung umgibt das gesamte

Aluminium-Gehäuse, welches außer den Multipliern die Spannungsteiler für deren Dynoden und zwei ebenfalls von L. De Maeyer entwickelte Emitterfolger enthält. Die Aufgabe der letzgenannten besteht darin, die Kabelausgänge zum Verstärker niederohmig und somit unempfindlich gegen direkte Einstreuungen zu machen. Das Schaltschema der Emitterfolger ist in Abb. 8 wiedergegeben.

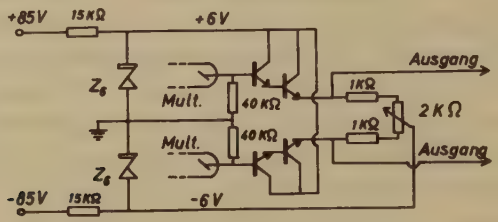


Abb. 8 Schaltschema der Emitterfolger

Die Bestückung der Emitterfolger mit Transistoren (Siliziumtransistoren 2 N 471, Transitron) bringt wegen deren kleiner Kapazität gegenüber einer Röhrenschaltung (Kathodenfolger) bei gleichem Ableitwiderstand eine wesentliche Erhöhung der Bandbreite. Mit einem Ableitwiderstand von 40 KΩ läßt sich die Grenzfrequenz $f_g = 1/2\pi RC$ dieser Schaltung experimentell zu etwa 300 KHz ermitteln, einem RC-Wert von $5 \cdot 10^{-7}$ sec entsprechend.

Zur Verstärkung und Registrierung der Signale dient ein Tektronix-Oszillograph, Typ 545, der mit einem vorgeschalteten Gleichspannungs-Differentialverstärker (Einschubeinheit 53/54 D) ausgerüstet ist. Bei einer Empfindlichkeit der Anzeige von 50 mV/cm bis 1 mV/cm beträgt die Bandbreite der Übertragung 2 MHz bis 350 KHz.

Abb. 9 zeigt abschließend eine photographische Aufnahme der gesamten Meßanordnung.

Im rechten Teil - bezogen auf Abb. 9 - des Grundgehäuses sind die beiden Hochspannungsgeneratoren sowie die elektronische Anordnung zur Impulsauslösung untergebracht. Der Mittelraum enthält den Impulsgenerator und ein die Stromversorgung regelndes

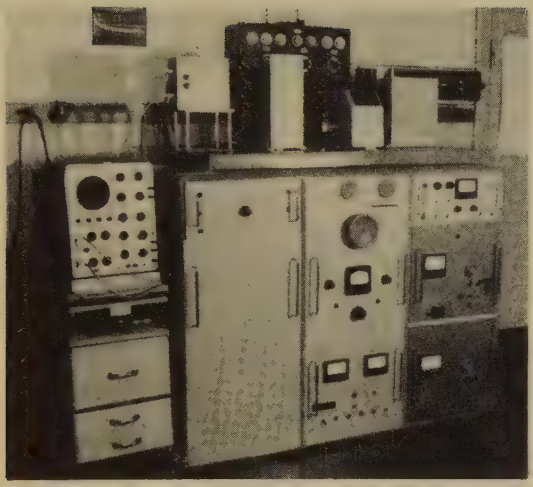


Abb. 9 Gesamtansicht der Meßanordnung

Netzteil sowie die Kontrollinstrumente und das Zündgerät für die Xenon-Hochdrucklampe. Im linken Abschnitt schließlich befindet sich das Netzgerät für die Photomultiplier. Hier steht noch Raum für eine (geplante) Einrichtung zur Thermostatierung der Meßzellen zur Verfügung.

D. Durchführung der Messungen

Die Anwendung des Temperatursprungverfahrens setzt eine hinreichend große Leitfähigkeit der zu untersuchenden Lösung voraus. In vielen Fällen ist die Erfüllung dieser Forderung durch das betrachtete Reaktionssystem allein nicht gegeben, es bedarf der Zugabe eines Leitfähigkeitssalzes, z.B. von KNO_3. Zur Erzielung definierter Bedingungen wurde die Ionenstärke im allgemeinen auf den Wert $\mu = 0{,}1$ gebracht. Der Widerstand der gefüllten Küvetten beträgt dann etwa 40 Ω .
Die Konzentration der absorbierenden Komponente wird zweckmäßi-

gerweise so gewählt, daß die Extinktion der Lösung in der Meßzelle einen Wert in der Nähe von 0,4 aufweist (~ 60% Absorption). In diesem Bereich durchläuft die nach einem gegebenen T-Sprung auftretende Änderung der Lichtintensität - wie sich aus Gl. (11) leicht ableiten läßt - ein Maximum.

Die Bereitung der Lösungen und das Einfüllen in die Küvetten wird im Falle gegen CO_2 oder O_2 empfindlicher Systeme unter Stickstoff durchgeführt.

Wie bereits erwähnt, machen die während der ersten $2 \cdot 10^{-4}$ sec nach der Kondensatorentladung auftretenden Kavitationseffekte für die Bestimmung sehr kurzer Relaxationszeiten eine vorherige Abkühlung der gefüllten Meßzellen auf wenige Grade über den Gefrierpunkt erforderlich. Die Abkühlung wurde bislang in einer Kühltruhe vorgenommen. Eleganter ließen sich die Schwierigkeiten mit Hilfe thermostatierbarer Küvetten umgehen. Eine derartige Einrichtung ist in Vorbereitung.

Vor Beginn der Messungen werden zunächst bei angelegter Multiplierspannung und abgedecktem Strahlenverlauf die beiden Emitterfolger mit Hilfe eines 2KΩ -Potentiometers symmetriert. Anschließend gleicht man bei geöffneten Verschlüssen die beiden auf die Multiplier fallenden Lichtintensitäten unter Benutzung der variablen Blenden aufeinander ab. Als relatives Maß für die Lichtintensitäten und deren Änderungen dienen die oszillographisch zur Anzeige gelangenden Spannungsänderungen. Die hohe Bandbreite der Anordnung beeinträchtigt gemäß Gl. (20) das Signal/Rausch-Verhältnis, jedoch läßt sich eine Absorptionsänderung von 1 % noch gut verfolgen.

Aus den oszillographisch registrierten und photographisch festgehaltenen Meßergebnissen - Exponentialfunktionen, die den Verlauf der Absorptionsänderung mit der Zeit beschreiben - können die Relaxationszeiten unmittelbar gewonnen werden. Mitunter ist es empfehlenswerter, die Meßkurven in Darstellungen der Logarithmen der Absorptionsänderungen gegen die Zeit zu übertragen. Es ergeben sich dann Geraden, deren Steigung die gesuchte Zeitkonstante liefert. Diese Art der Auswertung ist insbesondere dann angezeigt, wenn sich mehrere Relaxationsprozesse überlagern.

Die im Abschnitt IV angegebenen Zahlenwerte für die Zeitkonstanten τ wurden durch Mittelwertbildung aus mehreren Einzelmessungen erhalten. Die erzielbare Genauigkeit der Auswerung einer Einzelmessung ist in erheblichem Maße von dem jeweiligen Relaxationseffekt abhängig (vor allem vom Betrag der Absorptionsänderung); im allgemeinen beträgt sie etwa $\pm$ 10 %.

IV. Messungen und Ergebnisse

A. Komplexbildungsreaktionen

1. Berylliumsulfat in wässriger Lösung

Die Sulfate zweiwertiger Metalle sind in wässriger Lösung nicht vollständig dissoziiert. Es besteht ein Gleichgewicht $Me^{++} + SO_4^{--} \rightleftharpoons MeSO_4$, dessen Konstante für zweiwertige Kationen durchweg zwischen $3 \cdot 10^{-3}$ und $1 \cdot 10^{-2}$ mol·l^{-1} liegt (26). Nach neueren Untersuchungen (27; 28) vollzieht sich die Dissoziation bzw. Rekombination in mehreren Stufen und kann durch folgendes Schema wiedergegeben werden:

$$Me^{++}_{aq} + SO_{4\,aq}^{=} \underset{k_{21}}{\overset{k_{12}}{\underset{\rightleftharpoons}{\rightleftharpoons}}} \left[Me^{++} O\!<\!{}^{H}_{H}\; O\!<\!{}^{H}_{H}\; SO_4^{=}\right] \underset{k_{32}}{\overset{k_{23}}{\underset{\rightleftharpoons}{\rightleftharpoons}}} \left[Me^{++} O\!<\!{}^{H}_{H}\; SO_4^{=}\right] \underset{k_{43}}{\overset{k_{34}}{\underset{\rightleftharpoons}{\rightleftharpoons}}} \left[MeSO_4\right] \qquad (R1)$$

(τ_1 über dem ersten, τ_2 über dem zweiten, τ_3 über dem dritten Gleichgewicht)

Die beiden ersten Schritte dieser Reaktionsfolge – die diffusionsbestimmte Annäherung beider Partner und die Umwandlung der verschiedenen Hydratstufen – verlaufen sehr schnell, mit vom jeweiligen Elektrolyten praktisch unabhängigen Geschwindigkeiten ($\tau_1 < 10^{-9}$ sec für $c \geq 0{,}1$ mol·l^{-1}; $\tau_2 \approx 10^{-9}$ sec). Veränderungen in der innersten Koordinationsschale erfolgen dagegen wesentlich langsamer und mit einer für das jeweilige Kation spezifischen Geschwindigkeit. Die Relaxationszeit τ_3 dieses Schrittes läßt sich – ebenso wie τ_2 – aus Messungen der Ultraschallabsorption ermitteln. Bei den Hauptgruppen-Elementen zeigen die aus τ_3 errechneten Geschwindigkeitskonstanten k_{34} und k_{43} eine starke Abhängigkeit vom Radius (28):

Tabelle 1

Abhängigkeit der Relaxationszeit und der Geschwindigkeitskonstanten vom Radius des Kations

Me^{++}	$r_{Me^{++}}$ (Å)	τ_3 (sec)	k_{34} (sec^{-1})	k_{43} (sec^{-1})
Mg^{++}	0.78	10^{-6}	10^5	$8 \cdot 10^5$
Ca^{++}	1.06	$\sim 10^{-8}$	$\sim 10^7$	$\sim 10^8$

Für das Be^{++}, dem ersten Glied dieser Reihe, mit einem Radius

von 0,34 Å, sind wegen der gegenüber Mg^{++} und Ca^{++} stärkeren elektrostatischen Wechselwirkung der Liganden mit dem Zentralion wesentlich kleinere Werte für k_{34} und k_{43} zu erwarten. Die Reaktion erfolgt bei diesem Kation so langsam, daß der zugehörige Relaxationsbereich im Gegensatz zu den Effekten bei Mg^{++} und Ca^{++} bereits außerhalb des mit der Schallabsorptionsmethode erfassbaren Messbereichs liegt. Ein bei 10^5 Hz beginnender Anstieg der Absorption mit abnehmender Frequenz zeigt jedoch die Existenz eines derartigen Relaxationsvorganges an (21). Die Bestimmung seiner Zeitkonstante sollte mit der Temperatursprung-Methode möglich sein.

Da die beiden ersten Teilreaktionen des Gesamtprozesses (R1) sehr schnell gegenüber der letzten verlaufen, können deren Gleichgewichte als ständig eingestellt betrachtet werden, und die mathematische Behandlung des dreistufigen Reaktionsmechanismus läßt sich auf die eines einstufigen zurückführen.
Man erhält dann für die Relaxationszeit:

$$\tau_3 = \frac{1}{k_{34} \cdot f + k_{43}} \quad ; \text{ wobei } \quad f = \frac{1}{1 + \frac{k_{32}}{k_{23}} + \frac{k_{32}}{k_{23}} \cdot \frac{k_{21}}{k_{12}} \cdot \frac{1}{(c_{Me^{++}_{aq}} + c_{SO_4^{=}_{aq}})}}$$

Aus Untersuchungen der Ultraschallabsorption wässriger Elektrolytlösungen (28) hatte sich ergeben, daß im Falle der Sulfate zweiwertiger Metallionen das Verhältnis

$$\frac{c_{(Me^{++}(H_2O)^{M}_{H}\,SO_4^{=})}}{c_{MeSO_4}} = \frac{k_{43}}{k_{34}}$$ durchweg von der Größenordnung ~ 10 ist.

Da zudem $f < 1$, resultiert also $\tau_3 \approx \frac{1}{k_{43}}$.

Man hat eine praktisch konzentrationsunabhängige Relaxationszeit zu erwarten. Die experimentellen Ergebnisse bestätigen diesen Befund.
Untersuchungen wurden an etwa 0,2 molaren Berylliumsulfat-Lösungen vorgenommen. Infolge teilweiser Hydrolyse stellt sich in diesen Lösungen ein p_H-Wert um 2,5 ein. Zum Zwecke der Beobachtung wurde der Sulfat-Dissoziationsprozess über die Hydrolysenreaktion

an ein Indikatorgleichgewicht angekoppelt. Als p_H-Indikator ist in diesem Bereich Benzylorange gut geeignet. Die Messungen erfolgten mit monochromatischem Licht der Wellenlänge λ = 506 mμ. Die durch die Relaxation bewirkte Absorptionsänderung ist sehr gering. Grund dafür ist die Tatsache, daß das Gleichgewicht der letzten Stufe von (R1) weitgehend auf der linken Seite liegt. Hierdurch wird ein ungünstiges Verhältnis der Übertragung der Verschiebung auf das Indikatorgleichgewicht hervorgerufen.
Für die Relaxationszeit τ_3 wurde aus einer größeren Anzahl von Einzelmessungen als Mittelwert $\bar{\tau}_3 = 8(\pm 2)\cdot 10^{-4}$ sec erhalten.*
Mit den oben angegebenen Gleichungen ergibt sich daraus für die Geschwindigkeitskonstante k_{43}

$$k_{43} = 1{,}3\cdot 10^3 \text{ sec}^{-1}$$

während sich für k_{34} lediglich die Größenordnung abschätzen läßt:

$$k_{34} \sim 10^2 \text{ sec}^{-1}$$

Berylliumsulfatlösungen, deren Acidität durch Zugabe von Natronlauge abgeschwächt wurde, zeigen im p_H-Bereich 3 - 4,5 zwei weitere Relaxationseffekte. Die Abhängigkeit dieser Zeitkonstanten (τ' und τ'') von der H^+ - und $BeSO_4$-Einwaage-Konzentration ist in Tabelle 2 dargestellt.

Tabelle 2

Abhängigkeit der Relaxationszeiten τ' und τ'' von c_{H^+} und $c^o_{BeSO_4}$

Einwaage (mol/l) an $BeSO_4$	Einwaage (mol/l) an NaOH	p_H	τ' (ms)	τ'' (ms)
0,055	0,011	3,5	34	1000
0,11	0,03	3,5	15	530
0,22	0,09	3,5	8	260
0,22	0,04	3,1	12	400
0,22	0,09	3,5	8	260
0,22	0,17	4,1	18	130

* Dieses Ergebnis steht mit einem inzwischen von Strehlow und Becker (20) für das gleiche System mit Hilfe der Drucksprung-Methode gefundenen Wert in befriedigender Übereinstimmung.

Ähnliche Effekte treten auch in $Be(NO_3)_2$-Lösungen auf, allerdings mit wesentlich geringerer Intensität und erst bei noch höheren p_H-Werten (c^o = 0,22 mol/l; p_H = 5,5; $\tau' \sim 1{,}5$ msec; $\tau'' \sim 75$ msec). Diesen Relaxationserscheinungen sind ohne Zweifel Reaktionen zuzuordnen, die unter Beteiligung der in diesem Bereich in stärkerem Ausmaße auftretenden Hydrolyseprodukte des Be^{++} verlaufen, aber auch einen Einfluß anwesender SO_4^{2-}-Ionen erkennen lassen.
Die Hydrolyse wässriger Be-Salzlösungen ist schon mehrfach Gegenstand von Untersuchungen gewesen (28-34). Eine einfache Reaktion gemäß

$$Be^{++} + H_2O \rightleftharpoons BeOH^+ + H^+$$

genügt nicht zur Beschreibung der experimentellen Befunde. Das Primärprodukt kondensiert teilweise zu höheren Aggregaten, über deren Konstitution und Größe noch keine Klarheit erzielt werden konnte. Als Hauptprodukt der Hydrolyse werden z.B. zwei-(28;29), drei-(30), und vierkernige (31;32) Komplexe des Typs $\left[Be_n(OH)_n\right]^{n+}$ bzw. $\left[Be_n\,O_{n/2}\right]^{n+}$ betrachtet. Daneben wird auch die Existenz eines Ions Be_2OH^{3+} angenommen (30;33;34).
Die im ersten Teil der Tab. 2 wiedergegebene Konzentrationsabhängigkeit der gemessenen Relaxationszeiten läßt vermuten, daß in ihnen die Stöchiometrie der Bildung zweikerniger Komplexe zum Ausdruck kommt. Für die Bildung höher aggregierter Partikel sollte eine stärkere Abhängigkeit von der $BeSO_4$-Einwaage-Konzentration zu erwarten sein (die experimentellen Ergebnisse schliessen die Entstehung derartiger Teilchen nicht aus, sie besagen lediglich, daß sich in der Bildung der Zweikernkomplexe der geschwindigkeitsbestimmende Schritt vollzieht).
Der Anstieg von τ' mit steigendem p_H-Wert führt zu der Annahme, daß die dieser Zeitkonstante zuzuordnende Reaktion unter Beteiligung von $BeSO_4$ verläuft, dessen Konzentration merklich abnimmt, sobald die Menge der hinzugefügten Natronlauge die Größenordnung der $BeSO_4$-Einwaage erreicht.
Somit bieten sich für die Deutung der beiden Relaxationseffekte folgende Reaktionsmechanismen an:

$$Be^{2+} + H_2O \underset{k_{ba}}{\overset{k_{ab}}{\rightleftharpoons}} BeOH^+ + H^+ \qquad a)$$

$$2\ BeOH^+ \underset{k_{cb}}{\overset{k_{bc}}{\rightleftharpoons}} \left[Be\begin{smallmatrix}O\\H\end{smallmatrix}Be\right]^{2+} \qquad b) \quad (R2)$$

$$\left[Be\begin{smallmatrix}O\\H\end{smallmatrix}Be\right]^{2+} \underset{k_{dc}}{\overset{k_{cd}}{\rightleftharpoons}} [Be-O-Be]^{2+} + H_2O \qquad c)$$

bzw.

$$Be^{4+} + H_2O \underset{k_{\beta\alpha}}{\overset{k_{\alpha\beta}}{\rightleftharpoons}} BeOH^+ + H^+ \qquad \alpha)$$

$$Be^{2+} + SO_4^{2-} \underset{k_{\beta\gamma}}{\overset{k_{\beta\gamma}}{\rightleftharpoons}} [BeSO_4] \qquad \beta) \quad (R3)$$

$$[BeSO_4] + BeOH^+ \underset{k_{\delta\gamma}}{\overset{k_{\gamma\delta}}{\rightleftharpoons}} \left[Be\begin{smallmatrix}SO_4\\O\\H\end{smallmatrix}Be\right]^{+} \qquad \gamma)$$

Die erste Stufe der Hydrolyse((R2a) bzw. (R3a)) verläuft als protolytische Reaktion mit sehr hoher Einstellgeschwindigkeit. Ihre Relaxationszeit $\tau_a = \left[k_{ab} + k_{ba} \cdot c_{H^+}\right]^{-1}$ läßt sich für $c_{H^+} = 3 \cdot 10^{-4}$ mol/l zu 10^{-6} bis 10^{-7} sec abschätzen. Die mit dem Dimerisationsprozeß (R2b) verbundenen Änderungen der Struktur der monomeren und dimeren Be-Komplexe erfordern für ihre Ausbildung wesentlich längere Zeiten.

Aus der linearisierten Geschwindigkeitsgleichung für (R2b)

$$\frac{d\,\Delta c_{Be_2(OH)_2^{2+}}}{dt} = 2\,k_{bc} \cdot c_{BeOH^+} \cdot \Delta c_{BeOH^+} - k_{cb} \cdot \Delta c_{Be_2(OH)_2^{2+}}$$

ergibt sich mit $$c_{BeOH^+} = \frac{k_{ab} \cdot c_{Be^{2+}}}{k_{ba} \cdot c_{H^+}}$$

((R2a) kann als ständig im Gleichgewicht befindlich betrachtet werden)

bzw. $$\Delta c_{BeOH^+} = \frac{k_{ab}}{k_{ba} \cdot c_{H^+}} \cdot \Delta c_{Be^{2+}} - \frac{k_{ab} \cdot c_{Be^{2+}}}{k_{ba} \cdot c_{H^+}^2} \cdot \Delta c_{H^+}$$

und $\Delta c_{Be^{2+}} + \Delta c_{BeOH^+} + 2\,\Delta c_{Be_2(OH)_2^{2+}} = 0$

sowie $\Delta c_{Be^{++}} = -\Delta c_{H^+}$

für τ_b unter der Bedingung $c_{Be^{++}} \gg c_{H^+}$ schließlich:

$$\tau_b = \left[k_{cb} + 4\, k_{bc}\, \frac{c^2_{BeOH^+}}{c_{H^+} + c_{BeOH^+}} \right]^{-1} \qquad (21)$$

Die experimentell ermittelten Zeitkonstanten τ' und τ'' sind bei konstantem p_H der $BeSO_4$-Einwaage-Konzentration c^o umgekehrt proportional (Tab.2). Da $c^2_{BeOH^+} \gg c^o$, vermag Gl. (21) diesen Sachverhalt zu beschreiben. Des weiteren liefert obige Beziehung eine Erklärung für die Abnahme von τ'' mit steigendem p_H-Wert; sie ist aber nicht imstande, die Zunahme von τ' unter den gleichen Umständen zu deuten. Folglich ist der Relaxationszeit τ'' das Schema (R2) zuzuordnen: $\tau'' = \tau_b$

Das Verhalten von τ' ist dagegen recht gut mit dem Mechanismus (R3) zu vereinbaren. Die Zeitkonstante wird durch die für die Reaktion (R3γ) wesentliche $BeSO_4$-Konzentration bestimmt. Bei konstantem p_H-Wert ist $c_{BeSO_4} \gg c^o$. Das gegenüber c^o -Änderungen gleichartige Verhalten von τ' und τ'' hat hiermit seine Erklärung gefunden. Die Zunahme von τ' mit steigendem p_H-Wert läßt sich durch die damit verbundene Abnahme von c_{BeSO_4} plausibel deuten. Die Relaxationszeit τ' soll daher dem Schema (R3) zugeordnet werden, $\tau' = \tau_\gamma$. Unterhalb $p_H = 3{,}5$ steigt τ' wieder etwas an. Dieser Effekt ist möglicherweise die Folge einer Basenkatalyse der Reaktion (R3γ).

Bei den bisherigen Betrachtungen ist noch nicht berücksichtigt worden, daß der überwiegende Teil des Berylliums in Gestalt der in (R1) angegebenen Hydratkomplexe vorliegt und diese sowie ihre Hydroxoverbindungen wahrscheinlich in einem wesentlichen Ausmaß anstelle von Be^{++} und $BeOH^+$ an den Reaktionen der Schemata (R2) und (R3) beteiligt sind. Die bestehenden Unsicherheiten bezüglich eines derart erweiterten Reaktionssystems und hinsichtlich der Hydrolysevorgänge sowie ihrer Gleichgewichtslagen lassen eine quantitative Auswertung der Meßresultate nicht zu; man muß sich auf die gegebene qualitative Deutung beschränken.

Eine zusammenfassende Darstellung des Relaxationsverhaltens

0,2 molarer Berylliumsulfatlösungen bei $p_H \approx 3,5$ gibt Abb. 10 wieder,

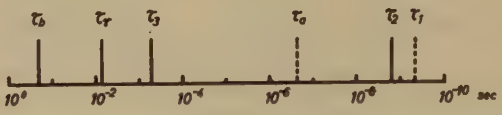


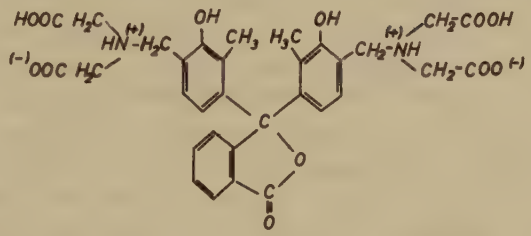
Abb. 10 Relaxationszeitspektrum einer 0,2 m $BeSO_4$-Lösung bei p_H 3,5

in der die ermittelten Zeitkonstanten im logarithmischen Maßstab aufgetragen sind. τ_a, τ_b und τ_γ kennzeichnen Relaxationszeiten von Hydrolysereaktionen, τ_1, τ_2 und τ_3 solche der Sulfat-Dissoziation. Der Wert für τ_2 ließ sich aus Messungen der Ultraschallabsorption gewinnen. τ_3, τ_b und τ_γ wurden mit Hilfe der T-Sprung-Methode erhalten; τ_1 und τ_a stellen aufgrund der bekannten Beziehungen für diffusionsbestimmte Reaktionen berechnete Werte dar.

2. Komplexbildung von Metallphthalein mit Mg^{++} und Ca^{++}

Die Untersuchungen über die Kinetik der Dissoziation der Sulfate zweiwertiger Metallionen hatten zu dem Ergebnis geführt, daß für diesen Vorgang die Umwandlungen in der inneren Koordinationssphäre des Kations geschwindigkeitsbestimmend sind. Es erhebt sich die Frage, ob dieser Befund für Komplexreaktionen allgemeingültig ist. Aufschluß darüber läßt sich möglicherweise aus einem Vergleich des Verhaltens der "schwachen" Metallsulfat-Komplexe - schwach hierbei im Sinne einer kleinen Stabilitätskonstanten - mit dem "starker", d.h. relativ wenig dissoziierter Komplexe gewinnen. Geeignete Komplexpartner stellen die von Schwarzenbach beschriebenen Metallindikatoren dar, z.B. das Metallphthalein (35). Als Zentralionen verdienen Mg^{++} und Ca^{++} wegen ihrer Bedeutung im physiologischen Geschehen besonderes Interesse. Im folgenden soll anhand experimenteller Ergebnisse die Kinetik dieser Reaktionssysteme diskutiert werden.

Das Molekül des Metallphthaleins - eines substituierten Phenolphthaleins der Struktur



besitzt 6 acide Protonen. Ihre p_K-Werte betragen nach Schwarzenbach 2,2 und 2,9 für die Carboxylgruppen,
7,0 und 7,8 für die Phenolgruppen,
11,4 und 12,0 für die Ammoniumgruppen.

Die Verbindung soll daher fernerhin kurz als H_6F bezeichnet werden.

Die Fähigkeit zur Bindung von Metallionen wird durch die Iminodiessigsäure-Gruppen hervorgerufen. Demgemäß vermag das Metallphthalein Komplexe mit einem Kation oder mit zwei Kationen zu bilden. Die Zentralionen benutzen dabei gleichzeitig das tertiäre Stickstoffatom sowie den phenolischen Sauerstoff als Ligandatome. Bei 20°C und einer Ionenstärke $\mu = 0{,}1$ gelten für die Komplexbildung mit Mg^{++} und Ca^{++} folgende Gleichgewichtskonstanten (35):

Tabelle 3

Gleichgewichtskonstanten der Komplexbildung von Mg^{++} und Ca^{++} mit Metallphthalein (nach Schwarzenbach)

K	Mg^{++}	Ca^{++}
$\frac{c_{Me^{2+}} \cdot c_{F^{6-}}}{c_{MeF^{4-}}}$	$1{,}3\ 10^{-9}$	$1{,}6\ 10^{-8}$
$\frac{c_{Me^{2+}} \cdot c_{MeF^{4-}}}{c_{Me_2F^{2-}}}$	$6{,}3\ 10^{-6}$	$1{,}0\ 10^{-5}$
$\frac{c_{Me^{2+}} \cdot c_{HF^{5-}}}{c_{MeHF^{3-}}}$	$3{,}2\ 10^{-8}$	$1{,}3\ 10^{-7}$
$\frac{c_{Me^{2+}} \cdot c_{H_2F^{4-}}}{c_{MeH_2F^{2-}}}$	$2{,}5\ 10^{-4}$	$8{,}0\ 10^{-4}$

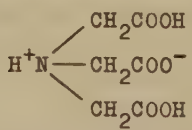
Oberhalb $p_H \sim 7$ nehmen Lösungen des Metallindikators eine rötliche Färbung an, da sich nach dem Abdissoziieren der phenolischen Protonen der Lactonring des Moleküls öffnet und eine chinoide, mesomeriefähige Struktur entsteht. Die Mesomerie ist (nach Schwarzenbach) jedoch noch infolge der Ausbildung von Wasserstoffbrücken-Bindungen zwischen den Protonen der Immoniumgruppen und den phenolischen Sauerstoffatomen teilweise behindert. Daher tritt mit der Abdissoziation der Protonen von den Stickstoffatomen - also oberhalb $p_H \sim 11$ - eine starke Farbvertiefung auf. Für die dekadischen molaren Extinktionskoeffizienten der verschiedenen Dissoziationsstufen des Indikators gelten am Maximum der Absorption (580 mμ) folgende Werte (35):

		H_3F^{3-}	H_2F^{4-}	HF^{5-}	F^{6-}
$\varepsilon_m \cdot 10^{-3}$	l/mol·cm	0	4	12	62

Durch Anlagerung von Ca^{++} werden die Werte für ε_m nicht geändert:
$CaHF^{3-}$: $\varepsilon_m = 12 \cdot 10^3$; CaF^{4-} und Ca_2F^{2-}: $\varepsilon_m = 62 \cdot 10^3$

Dagegen vermindert die Komplexbildung mit Mg^{++} die Extinktion erheblich, z.B. : Mg_2F^{2-}: $\varepsilon_m = 25 \cdot 10^3$

Untersuchungen der Kinetik wurden im p_H-Bereich 10-12 durchgeführt. Wegen der kleinen Dissoziationskonstanten der Komplexgleichgewichte (Tab. 3) müssen die Me^{++} - Konzentrationen sehr niedrig gehalten werden (10^{-5} bis 10^{-7} mol/l). Durch Pufferung mit Nitrilotriessigsäure -

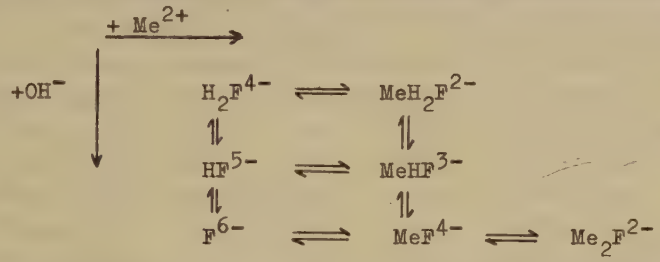


(= H_3X) -

läßt sich das bequem erreichen. Die p_K-Werte dieser Substanz für die Dissoziation der Protonen betragen bei 20°C und μ =0,1: 1,9; 2,49 und 9,73. Unter den gleichen Bedingungen gelten für die Konstante $K = \frac{c_{Me^{++}} \cdot c_{X^{3-}}}{c_{MeX^-}}$ die Werte (36) :

Me^{++}=Mg^{++}: K=3,9·10^{-6}mol/l; Me^{++} = Ca^{++} : K = 3,9·10^{-7} mol/l

Die Bildung der Metallphthalein-Komplexe und die Umwandlungen zwischen den verschiedenen Protonen-Dissoziationsstufen des Indikators bzw. der Komplexe verlaufen nach dem Reaktionsschema:



(R4)

Die Konzentrationen aller möglichen sonstigen Komponenten sind so gering, daß sie unter den angegebenen Bedingungen keine Berücksichtigung zu finden brauchen.

Die in den senkrechten Reihen von (R4) auftretenden Gleichgewichte der protolytischen Vorgänge stellen sich sehr schnell ein. Die Einstellung erfolgt bei p_H 10 bis 12 über die OH^--Ionen und vollzieht sich in Zeiten $\leq 1\ \mu$sec. Für die in den waagerechten Richtungen zum Ausdruck kommenden Komplexbildungsreaktionen hat man wesentlich längere Zeitkonstanten zu erwarten.

Die als Folge der Gleichgewichtsverschiebung auftretende Absorptionsänderung kommt im Falle der Komplexbildung mit Ca^{++} allein durch die Rückwirkung auf die angekoppelten protolytischen Gleichgewichte zustande.

Es soll nun zunächst über die Kinetik der Komplexbildung mit Mg^{++} berichtet werden.

In Tabelle 4 sind für einige Versuche, die bei p_H = 11,3 durchgeführt wurden, die Konzentrationen der einzelnen Komponenten und die Meßergebnisse zusammengefaßt (s. Seite 40).

Aus den Konzentrationsangaben ist ersichtlich, daß der beobachteten Relaxationszeit τ allein die Komplexbildungsreaktion

$$MgF^{4-} + Mg^{++} \rightleftharpoons Mg_2F^{2-} \qquad \text{(R5)}$$

vgl. (R4)

zugrunde liegen kann. Die Versuche A bis D lassen weiterhin erkennen, daß die Pufferkomponenten in höheren Konzentrationen

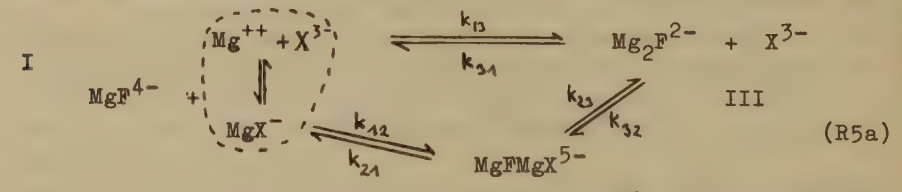
Tabelle 4

Resultate und Konzentrationsangaben der Versuche mit Mg^{++} (die τ entsprechen einer Meßtemperatur ϑ_m (= Z.T. + ΔT) von 28°C).

	A	B	C	D	E	F
$c_{Mg^{++}}$	$1{,}3\cdot10^{-6}$	→	→	→	$4{,}0\cdot10^{-6}$	$1{,}3\cdot10^{-5}$
$c_{H_2F^{4-}}$	$6{,}2\cdot10^{-8}$	→	→	→	$1{,}6\cdot10^{-8}$	$3{,}1\cdot10^{-9}$
$c_{HF^{5-}}$	$5{,}0\cdot10^{-8}$	→	→	→	$1{,}3\cdot10^{-8}$	$2{,}5\cdot10^{-9}$
$c_{F^{6-}}$	$1{,}0\cdot10^{-8}$	→	→	→	$2{,}6\cdot10^{-9}$	$5{,}0\cdot10^{-10}$
$c_{MgHF^{3-}}$	$2{,}0\cdot10^{-6}$	→	→	→	$1{,}6\cdot10^{-6}$	$1{,}0\cdot10^{-6}$
$c_{MgF^{4-}}$	$1{,}0\cdot10^{-5}$	→	→	→	$8{,}0\cdot10^{-6}$	$5{,}0\cdot10^{-6}$
$c_{Mg_2F^{2-}}$	$2{,}1\cdot10^{-6}$	→	→	→	$5{,}1\cdot10^{-6}$	$1{,}0\cdot10^{-5}$
$c_{MgX^{-}}$	$2{,}0\cdot10^{-3}$	$1{,}0\cdot10^{-3}$	$2{,}0\cdot10^{-4}$	$4{,}0\cdot10^{-5}$	$2{,}0\cdot10^{-4}$	$4{,}0\cdot10^{-4}$
$c_{X^{3-}}$	$6{,}0\cdot10^{-3}$	$3{,}0\cdot10^{-3}$	$6{,}0\cdot10^{-4}$	$1{,}2\cdot10^{-4}$	$1{,}9\cdot10^{-4}$	$1{,}2\cdot10^{-4}$
τ (msec)	32	68	80	80	61	32

(Versuche A,B) die Reaktion (R5) zu beschleunigen vermögen. Die Pufferkatalyse ist ein Zeichen dafür, daß der Mg^{++}-Komplex der Nitriloessigsäure in der Lage ist, sein Metallion direkt auf das MgF^{4-} zu übertragen. Als Zwischenstufe ist hierbei ein höherer Komplex $MgFMgX^{5-}$ anzunehmen, der dann unter Abspaltung von X^{3-} in das Endprodukt Mg_2F^{2-} übergeht. Die Existenz von Komplexen, in denen - wie im $MgFMgX^{5-}$ - auf ein Zentralion zwei durch Aminoessigsäuregruppen chelatartig gebundene Liganden entfallen, konnte für Erdalkalimetalle in Gestalt des CaX_2^{4-} bereits nachgewiesen werden (37).

Für das Reaktionsschema hat man also zu formulieren:



(R5a)

wobei die Gleichgewichtskonzentration an $MgFMgX^{5-}$ klein gegenüber den Konzentrationen an MgF^{4-} und Mg_2F^{2-} sein dürfte, d.h. der Zustand II stellt einen stationären Zwischenzustand dar.

Das Reaktionssystem hat dann nur eine Relaxationszeit. Sie berechnet sich aus

$$\frac{dc_{MgF^{4-}}}{dt} = -\frac{k_{12}\cdot c_{MgF^{4-}}\cdot c_{MgX^{-}}\cdot k_{23}\cdot c_{MgFMgX^{5-}}}{k_{21}\cdot c_{MgFMgX^{5-}} + k_{23}\cdot c_{MgFMgX^{5-}}} + \frac{k_{21}\cdot c_{MgFMgX^{5-}}\cdot k_{32}\cdot c_{Mg_2F^{2+}}\cdot c_{X^{3-}}}{k_{21}\cdot c_{MgFMgX^{5-}} + k_{23}\cdot c_{MgFMgX^{5-}}}$$

$$- k_{13}\cdot c_{MgF^{4-}}\cdot c_{Mg^{2+}} + k_{31}\cdot c_{Mg_2F^{2+}}$$

mit c_{MgX^-} , $c_{X^{3-}} \gg c_{MgF^{4-}}$, $c_{Mg_2F^{2+}}$, $c_{Mg^{2+}}$
d.h. c_{MgX^-}, $c_{X^{3-}}$ und $c_{Mg^{2+}}$ = const.,
zu

$$\frac{1}{\tau} = \frac{k_{12}\cdot k_{23}}{k_{21}+k_{23}}\cdot c_{MgX^-} + \frac{k_{21}\cdot k_{32}}{k_{21}+k_{23}}\cdot c_{X^{3-}} + k_{13}\cdot c_{Mg^{2+}} + k_{31} \qquad (22)$$

Bei kleinen Pufferkonzentrationen ($c_{MgX^-} \leq 2\cdot10^{-4}$, $c_{X^{3-}} \leq 6\cdot10^{-4}$ für $c_{Mg^{2+}} = 10^{-6}$) verschwindet der durch diese hervorgerufene Einfluß (Versuche C,D).
Gl. (22) vereinfacht sich dann zu

$$\frac{1}{\tau} \approx k_{13}\, c_{Mg^{++}} + k_{31} \qquad (22a)$$

Die Gleichgewichtseinstellung verläuft unter diesen Umständen praktisch vollständig auf dem direkten Wege I - III.

$$MgF^{4-} + Mg^{++} \underset{k_{31}}{\overset{k_{13}}{\rightleftharpoons}} Mg_2F^{2-} \qquad (R5)$$

Berücksichtigt man zusätzlich die Anwesenheit einer merklichen Menge an $MgHF^{3-}$, so ergibt sich statt dessen

$$\begin{array}{l} MgHF^{3-} \\ k_b \downarrow\uparrow k_a \\ MgF^{4-} + Mg^{++} \underset{k_{31}}{\overset{k_{13}}{\rightleftharpoons}} Mg_2F^{2-} \end{array} \qquad (R5b)$$

und

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{1 + \frac{k_a}{k_b}\cdot c_{H^+}}\cdot k_{13}\, c_{Mg^{++}} + k_{31} \qquad (22b)$$

Die hiernach (bei konstantem p_H) zu erwartende Linearität zwischen $\frac{1}{\tau}$ und $c_{Mg^{++}}$ wird durch die experimentellen Ergebnisse gut wiedergegeben (Abb. 11).

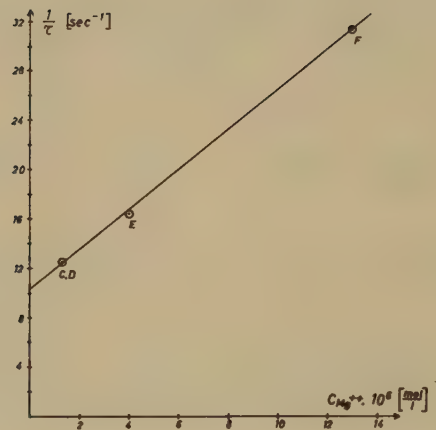


Abb. 11

Änderung von $\frac{1}{\tau}$ mit $c_{Mg^{++}}$

Mit $\frac{\Lambda}{1 + \frac{k_a}{k_b} \cdot c_{H^+}} = 0{,}83$ liefert die Gerade der Abb. 11.

$k_{31} = 10{,}2 \text{ sec}^{-1}$ und

$k_{13} = 1{,}9 \cdot 10^6 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$

Für die Gleichgewichtskonstante $K = \frac{c_{Mg^{2+}} \cdot c_{MgF^{4-}}}{c_{Mg_2F^{2-}}} = \frac{k_{31}}{k_{13}}$ erhält man hieraus

$$K = 5{,}4 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$$

in relativ guter Übereinstimmung mit dem von Schwarzenbach angegebenen Wert $6{,}3 \cdot 10^{-6}$ (Tab. 3).

Aus $c_{MgFMgX^{5-}} = \frac{k_{12} \cdot c_{MgF^{4-}} \cdot c_{MgX^-}}{k_{21}} = \frac{k_{32} \cdot c_{Mg_2F^{2-}} \cdot c_{X^{3-}}}{k_{23}}$

folgt für das Verhältnis

$$\frac{k_{21} \cdot k_{32}}{k_{12} \cdot k_{23}} = \frac{c_{MgF^{4-}} \cdot c_{MgX^-} \cdot c_{Mg^{2+}}}{c_{Mg_2F^{2-}} \cdot c_{X^{3-}} \cdot c_{Mg^{2+}}} = \frac{6{,}3 \cdot 10^{-6}}{3{,}9 \cdot 10^{-6}} = 1{,}6$$

mit Gl. (22) ergibt sich dann

$$\frac{1}{\tau} = \frac{k_{12} \cdot k_{23}}{k_{21} + k_{23}} \cdot (c_{MgX^-} + 1{,}6\, c_{X^{3-}}) + k_{13}\, c_{Mg^{++}} + k_{31} \qquad (22c)$$

In Gegenwart größerer Pufferkonzentrationen zeigen die Meßdaten erhebliche Abweichungen von der bei konstanter Mg^{++}-Konzentration nach obiger Gleichung zu erwartenden Linearität zwischen $\frac{1}{\tau}$ und (c_{MgX^-} + 1,6 $c_{X^{3-}}$). Möglicherweise steigt die Konzentration an $MgFMgX^{-5}$ unter diesen Umständen beträchtlich an, so daß sie nicht mehr als sehr klein gegenüber $c_{MgF^{4-}}$ und $c_{Mg_2F^{2-}}$ betrachtet werden kann. Gl. (22) verliert dann ihre Gültigkeit. Weiterhin ist anzunehmen, daß jetzt in erheblichem Umfange auch Komplexbildun nach $MgX^- + X^{3-} \rightleftharpoons MgX_2^{4-}$ eintritt (37) und eine quantitativ nicht erfassbare Verschiebung der gesamten Konzentrationsverhältnisse bewirkt.

Aus diesen Gründen ist lediglich eine größenordnungsmäßige Bestimmung des Ausdrucks $\frac{k_{12} \cdot k_{23}}{k_{21} + k_{23}}$ möglich.

Wegen $\frac{c_{MgF^{4-}} \cdot c_{Mg^{2+}}}{c_{Mg_2F^{2-}}} \approx \frac{c_{Mg^{2+}} \cdot c_{X^{3-}}}{c_{MgX^-}}$ kann man in erster Näherung

$k_{21} \approx k_{23}$ und $\frac{k_{23}}{k_{21} + k_{23}} \approx 0{,}5$ setzen.

Für k_{12} und k_{32} ergeben sich dann Werte der Größenordnung

$$4 \cdot 10^2 - 2 \cdot 10^3 \; l \cdot mol^{-1} \cdot sec^{-1}$$

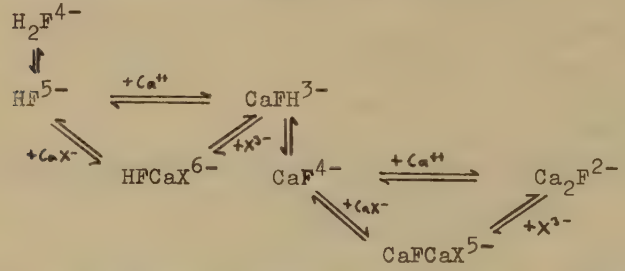
Es sei noch erwähnt, daß bei einigen Versuchen eine zweite, längere Relaxationszeit zu beobachten war, die aber nicht eindeutig dem Reaktionsschema (R5a) zugeordnet werden konnte. Zwei Zeitkonstanten sind dann zu erwarten, wenn alle drei Zustände des Systems in vergleichbaren Konzentrationen vorliegen. Sieht man bei den genannten Messungen diesen Fall als gegeben an, so lassen sich aus der längeren Relaxationszeit die Geschwindigkeitskonstanten der Dissoziation des"Doppelkomplexes" $MgFMgX^{5-}$ zu

$$k_{21} \; , \; k_{23} \leqslant 1 \; sec^{-1}$$ ableiten.

Die in diesen kleinen Werten zum Ausdruck gelangende bemerkenswerte Stabilität des Komplexes ließe sich als eine Folge der völligen Abschirmung des zentralen Metallions durch die beiden mehrzahnigen Liganden und das dadurch behinderte Eindringen von Wassermolekeln in die innerste Koordinationssphäre des Mg^{++} zwanglos deuten. Dieses Ergebnis kann jedoch nicht als sicherge-

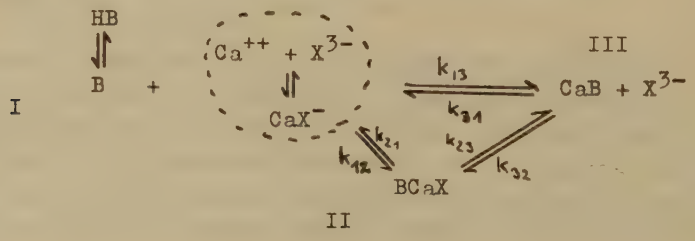
stellt betrachtet werden. Es ist durchaus denkbar, daß in dem gelegentlich auftretenden zweiten Relaxationseffekt eine weitere, hier nicht in Betracht gezogene Reaktion in Erscheinung tritt.

Die Komplexbildung des Metallphthaleins mit Calzium-Ionen vollzieht sich analog der mit Mg^{++}. Höhere Pufferkonzentrationen ($c_{CaX^-} > 5\cdot10^{-4}$, $c_{X^{3-}} > 2\cdot10^{-4}$ bei $c_{Ca^{++}} = 10^{-6}$) katalysieren die Einstellung des Komplexbildungs-Gleichgewichts. Im Falle des Ca^{++} tritt aber aufgrund der Konzentrationsverhältnisse auch die erste Stufe der Komplexbildung - insbesondere bei kleinen Ca^{++}-Konzentrationen - in vergleichbarem Umfange auf. Das vollständige Reaktionsschema lautet also jetzt:



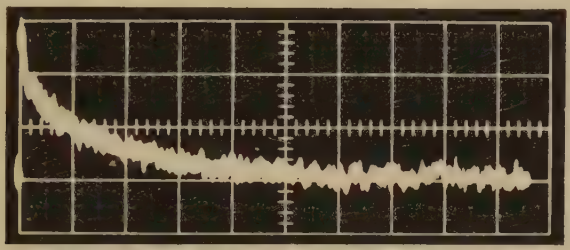
(R6)
vgl.(R4)

Für die Geschwindigkeitskonstanten einander entsprechender Rekombinationsreaktionen beider Teilsysteme (erste und zweite Stufe der Komplexbildung) hat man hierbei größenordnungsmäßig gleiche Werte zu erwarten, da die reagierende Gruppe des Liganden jeweils die gleiche ist (für I → III und I → II eine Aminodiessigsäuregruppe, für III → II Nitrilotriessigsäure). Infolgedessen läßt sich schreiben:



(R6a)

wobei B sowohl HF^{5-} als auch CaF^{4-} sein kann.
Die experimentell zu gewinnenden Relaxationszeiten und die daraus abzuleitenden Geschwindigkeitskonstanten stellen Bruttowerte dar; in ihnen kommen die Einflüsse beider Teilsysteme, je nach ihrem Gewicht, zur Geltung.
c_{BCaX} ist wieder als stationäre Zwischenkonzentration zu behandeln.
Alle Experimente ließen nur je eine Relaxationszeit erkennen (Abb. 12).



(Zeitauslenkung: 100 μsec/cm)
Abb. 12 Relaxationseffekt des Systems Ca^{++}- Metallphthalein

Ihre Größenordnung beträgt einige 10^{-4} sec und ist damit um mehr als den Faktor Hundert kleiner als im Falle des Mg^{++}. Die Berechnung liefert

$$\frac{1}{\tau} = \frac{k_{12} \cdot k_{23}}{k_{21} + k_{23}} \cdot c_{CaX^-} + \frac{k_{21} \cdot k_{32}}{k_{21} + k_{23}} \cdot c_{X^{3-}} + k_{13} \cdot c_{Ca^{2+}} + k_{31} \qquad (23)$$

Bei kleinen Pufferkonzentrationen wird τ unabhängig von c_{CaX^-} und $c_{X^{3-}}$. Dann gilt

$$\frac{1}{\tau} \approx k_{13} \cdot c_{Ca^{++}} + k_{31} \qquad (23a)$$

Die Ergebnisse von Experimenten, die unter dieser Bedingung bei p_H = 10,9 durchgeführt wurden, sind in Abb. 13 graphisch dargestellt (Seite 46).
Die in den Meßpunkten zum Ausdruck kommende geringfügige Krümmung hat vermutlich ihre Ursache darin, daß bei kleinen Ca^{++}-Konzentrationen die erste, bei höheren dagegen die zweite Stufe der Komplexbildung begünstigt ist.

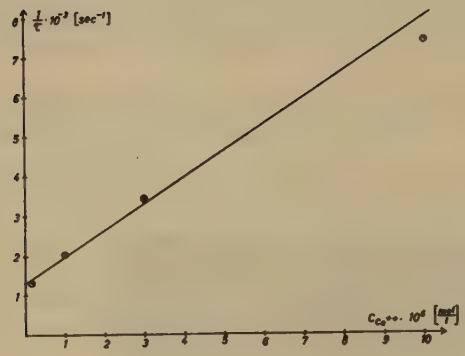


Abb. 13
Änderung von $\frac{1}{\tau}$ mit $c_{Ca^{++}}$

Aus dem Schnittpunkt der Geraden mit der Ordinatenachse sowie ihrer Neigung ergibt sich:

$$k_{31} = 1{,}3\ (\pm 0{,}2)\cdot 10^{3}\ \ sec^{-1}$$

und $$k_{13} = 6{,}8\ (\pm 0{,}8)\cdot 10^{8}\ \ l\cdot mol^{-1}\cdot sec^{-1}$$

Als Quotient resultiert $K = k_{31}/k_{13} = 1{,}9\cdot 10^{-6}$ mol·l^{-1}. Dieser Wert liegt zwischen den von Schwarzenbach für die Komplexgleichgewichte

$$\frac{c_{Ca^{2+}}\cdot c_{HF^{5-}}}{c_{CaFH^{3-}}}\ (K = 1{,}3\cdot 10^{-7}) \text{ und } \frac{c_{Ca^{++}}\cdot c_{CaF^{4-}}}{c_{Ca_2F^{2-}}}\ (K = 1{,}0\cdot 10^{-5})$$

angegebenen.

Bei Anwesenheit größerer Mengen an Pufferkomponenten zeigt τ gemäß Gl. (23) eine ausgeprägte Abhängigkeit von deren Konzentration. Abb. 14 (Seite 47) gibt die experimentellen Ergebnisse für $p_H = 10{,}9$ und $c_{Ca^{++}} = \text{const.} = 1\cdot 10^{-6}$ mol·l^{-1} wieder. Unter den genannten Bedingungen ist konzentrationsmäßig die erste Stufe der Komplexbildung begünstigt. Für diesen Fall folgt aus

$$\frac{k_{21}\cdot k_{32}}{k_{12}\cdot k_{23}} = \frac{c_{HF^{5-}}\cdot c_{CaX^{-}}\cdot c_{Ca^{2+}}}{c_{CaFH^{3-}}\cdot c_{X^{3-}}\cdot c_{Ca^{2+}}} = \frac{1{,}3\cdot 10^{-7}}{3{,}9\cdot 10^{-7}} = \frac{1}{3}$$

mit Gl. (23)

$$\frac{1}{\tau} = \frac{k_{12}\cdot k_{23}}{k_{21}+k_{23}}\left(c_{CaX^{-}} + \frac{c_{X^{3-}}}{3}\right) + k_{13}\cdot c_{Ca^{++}} + k_{31} \qquad (23b)$$

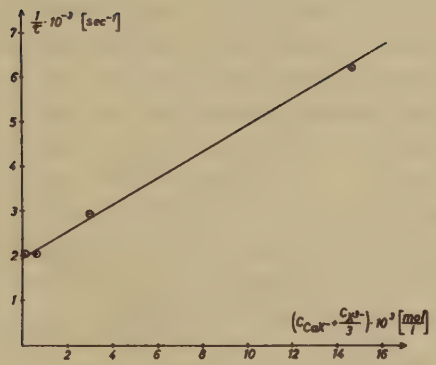


Abb. 14

Abhängigkeit der Größe $\frac{1}{\tau}$ von der Pufferkonzentration

Für $\frac{k_{12} \cdot k_{23}}{k_{21} + k_{23}}$ liefert Abb. 14 den Wert $3{,}0 \cdot 10^5$

Da wegen $\frac{c_{HFS^-} \cdot c_{Ca^{++}}}{c_{CaFH^{2-}}} \approx \frac{c_{X^{3-}} \cdot c_{Ca^{++}}}{c_{CaX^-}}$ die Festigkeiten der Bindungen von FH^{5-} und X^{3-} an Ca^{++} als ungefähr gleich anzusehen sind, gilt näherungsweise auch $k_{21} \approx k_{23}$. Damit lassen sich für k_{12} und k_{32} Werte der Größenordnung 10^5 $l \cdot mol^{-1} \cdot sec^{-1}$ abschätzen.

Ein zusammenfassender Rückblick auf die in diesem Abschnitt mitgeteilten Ergebnisse gibt zu erkennen, daß die Komplexbildungsreaktionen des Metallphthaleins mit Ca^{++} etwa 10^2 - $5 \cdot 10^2$ mal schneller verlaufen als mit Mg^{++}. Für Rekombinationsreaktionen war ein solches Verhalten aufgrund der mit wachsendem Ionenradius abnehmenden Festigkeit der Bindung zwischen Zentralion und den H_2O-Molekeln der Hydrathülle zu erwarten (vgl. Tab. 1). Wie an Reaktionen des Typs $MeX^- + Y^{n-} \longrightarrow YMeX^{-(n+1)}$ gezeigt werden konnte, bleiben die genannten Unterschiede im Verhalten der beiden Metallionen bestehen, wenn ihre Koordinationsstellen bereits teilweise mit anderen Liganden besetzt sind. Die Absolutwerte der Geschwindigkeitskonstanten sind dann allerdings um mehrere Größenordnungen kleiner. Sterische Gründe und die ungünstigen elektrostatischen Verhältnisse (gleichsinnige La-

dung)machen dieses Verhalten verständlich.

Eine plausible Erklärung für die experimentell gefundenen Unterschiede in den Dissoziationskonstanten ($MeY^{-(n-2)} \longrightarrow Me^{++} + Y^{n-}$) erwächst aus einer Betrachtung des aus Atomkalotten gebildeten Molekülmodells. Es zeigt sich, daß im Falle des Mg^{++} die als Koordinationspartner tätigen Atome des Metallphthaleins - je ein Sauerstoffatom der beiden Carboxylgruppen, ein phenolischer Sauerstoff und der Aminostickstoff - sich soweit zu nähern vermögen, daß eine Art Käfig entsteht, der das kleine Mg^{++} einschließt und auf diese Weise seine Abdissoziation erschwert. Für das größere Ca^{++}-Ion besteht eine derartige sterische Behinderung der Abdissoziation nur in einem viel geringeren Ausmaß.

Die bei den bisherigen Betrachtungen gebrauchte Darstellung der Komplexbildungsreaktion

$$Me^{++} + Y^{n-} \underset{k_{31}}{\overset{k_{13}}{\rightleftharpoons}} MeY^{(n-2)-} \qquad \text{(R7)}$$

($Y^{-n} = HF^{5-}$ oder MeF^{4-}; $Me^{++} = Mg^{++}$ oder Ca^{++})

gibt nur den nach außen in Erscheinung tretenden Gesamtvorgang wieder. Wie für "schwache" Komplexe (Sulfate) bereits nachgewiesen, wird auch hierbei die Reaktion über Zwischenstufen verlaufen, die durch den stufenweisen Abbau der Hydrathüllen der Reaktionspartner bedingt sind. Ausführlicher ist also zu schreiben:

$$\overset{\text{I}}{Me^{++}_{aq}} + Y^{n-}_{aq} \underset{k_{21}}{\overset{k_{12}}{\rightleftharpoons}} \overset{\text{II}}{\left[Me(H_2O)Y\right]^{-(n-2)}} \underset{k_{32}}{\overset{k_{23}}{\rightleftharpoons}} \overset{\text{III}}{\left[MeY\right]^{(n-2)-}} \qquad \text{(R7a)}$$

Bei der Bildung sehr stabiler Komplexe tritt Zustand II nur als stationäre Zwischenkonzentration auf. Aus diesem Grunde lassen sich die Einzelschritte $I \rightleftharpoons II$ und $II \rightleftharpoons III$ nicht direkt erfassen.

Die reziproke Relaxationszeit des Gesamtsystems (R7a) berechnet sich zu

$$\frac{1}{\tau} = \frac{k_{21} \cdot k_{32}}{k_{21} + k_{23}} + \frac{k_{12} \cdot k_{23}}{k_{21} + k_{23}} \cdot c_{Me^{++}}$$

Ein Vergleich mit dem die Bruttoreaktion (R7) beschreibenden Ausdruck $\frac{1}{\tau} = k_{31} + k_{13}\, c_{Me^{++}}$

bringt

$$k_{13} = \frac{k_{12} \cdot k_{23}}{k_{21} + k_{23}}$$

Nach der für diffusionsbestimmte Reaktionen gültigen Theorie (38) beträgt der Wert der Geschwindigkeitskonstanten k_{12} etwa 10^{10} $l \cdot mol^{-1} \cdot sec^{-1}$. Die Gleichgewichtskonstante der Begegnungsreaktion

$$\frac{K}{\pi f} = \frac{k_{21}}{k_{12}} = \frac{c_{Me^{++}_{aq}} \cdot c_{Y^{-n}_{aq}}}{c_{[Me(H_2O)Y]^{-(n-2)}}} \qquad \left(\pi f = \frac{f_{Me^{++}_{aq}} \cdot f_{Y^{-n}_{aq}}}{f_{[Me(H_2O)Y]^{-(n-2)}}} \right)$$

läßt sich für die Ionenstärke $\mu = 0{,}1$ bei dem gegebenen Ladungstyp zu 10^{-1} bis 10^{-2} abschätzen.

Mit diesen Daten ergibt sich im Falle des Mg^{++} aus $k_{13} = \frac{k_{12} \cdot k_{23}}{k_{21} + k_{23}}$ $= 2 \cdot 10^{-6}$ $l \cdot mol^{-1} \cdot sec^{-1}$ für k_{23} ein Wert der Größenordnung $k_{23} \approx 10^{5}$ sec^{-1}; im Falle des Ca^{++} mit $k_{13} = 7 \cdot 10^{8}$ $l \cdot mol^{-1} \cdot sec^{-1}$ folgt $k_{23} \approx 10^{7}$ sec^{-1}. Der relative Unterschied der k_{23}-Werte für Mg^{++} und Ca^{++} ist also in Gestalt der Bruttokonstanten k_{13} direkt meßbar (das gleiche gilt für die Bildung der höheren Komplexe).

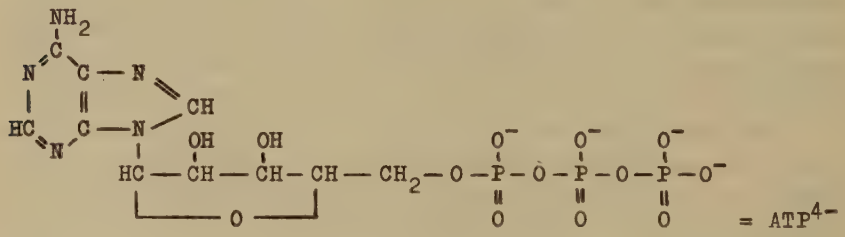
Die für k_{23} vorgenommene Abschätzung kann in bezug auf die Größenordnung sicherlich als richtig angesehen werden. Das Ergebnis besagt in Verbindung mit Tab. 1, daß der für die Rekombination geschwindigkeitsbestimmende Vorgang - die Abspaltung von H_2O-Molekeln aus der inneren Koordinationssphäre des Kations - mit einer Geschwindigkeit verläuft, die von dem jeweiligen Komplexpartner weitgehend unabhängig ist und im wesentlichen allein durch die Natur des vorliegenden Kations bestimmt wird. Die Annahme liegt nahe, daß diese Aussage Allgemeingültigkeit besitzt.

3. Die Komplexbildung von Adenosintriphosphorsäure mit Mg^{++} und Ca^{++}

Adenosintriphosphorsäure (ATP) stellt als Substrat für zahlreiche, der Energieübertragung dienende enzymatische Reaktionen eine Substanz von überragender Bedeutung im physiologischen Geschehen dar. Verschiedene dieser an ATP angreifenden Enzymreaktionen verlaufen nur in Gegenwart von Mg^{++}-Ionen, werden aber durch Ca^{++}

gehemmt; bei einigen anderen liegen die Verhältnisse umgekehrt: Ca^{++} wirkt katalysierend, Mg^{++} hemmend.
ATP bildet mit beiden Ionen recht stabile Komplexe. Dieser Umstand ist für die enzymatischen Vorgänge sicherlich von Bedeutung (vermutlich sind die Metallionen befähigt, Enzym und Substrat gleichzeitig koordinativ zu binden und vermitteln dadurch die Reaktion zwischen beiden Substanzen). Die für die Komplexbildung von ATP mit Mg^{++} und Ca^{++} gültigen Stabilitätskonstanten unterscheiden sich nur geringfügig. Die Lage dieser Komplexgleichgewichte bietet somit keine Möglichkeit zur Erklärung des verschiedenartigen Verhaltens beider Metallionen.
Nach bisherigen Erfahrungen an anderen Systemen unterscheiden sich Mg^{++} und Ca^{++} aber sehr stark in bezug auf die Kinetik ihrer Reaktionen. Falls sich dieser Befund auch für die Komplexbildung mit ATP bestätigen ließe, könnte damit eine Hinweis auf die Ursache für die Metallspezifität von Enzymreaktionen gegeben sein.

Das Molekül der Adenosintriphosphorsäure besitzt folgende Struktur:



Der p_K-Wert für die endständige Phosphatgruppe beträgt nach Martell und Schwarzenbach (39) bei $\mu = 0{,}1$ und 20°C 6,5 ; d.h.

$$\frac{c_{ATP^{4-}} \cdot c_{H^+}}{c_{ATPH^{3-}}} = 3{,}2 \cdot 10^{-7}$$

Die anderen Phosphatgruppen lagern erst unterhalb $p_H = 3$ weitere Protonen an. Die Aminogruppe nimmt bei $p_H = 4$ ein H^+-Ion auf. Für die Konstanten der Komplexbildung mit Mg^{++} und Ca^{++} gelten den genannten Autoren zufolge unter den gleichen Bedingungen

die Werte

$$\frac{c_{Mg^{++}} \cdot c_{ATP^{4-}}}{c_{MgATP^{2-}}} = 1{,}0\ 10^{-4} \qquad \frac{c_{Ca^{++}} \cdot c_{ATP^{4-}}}{c_{CaATP^{2-}}} = 2{,}5\ 10^{-4}$$

$$\frac{c_{Mg^{++}} \cdot c_{ATPH^{3-}}}{c_{MgATPH^{-}}} = 1{,}0\ 10^{-2} \qquad \frac{c_{Ca^{++}} \cdot c_{ATPH^{3-}}}{c_{CaATPH^{-}}} = 1{,}6\ 10^{-2}$$

Untersuchungen über das Relaxationsverhalten der Metall-ATP-Gleichgewichte wurden im Konzentrationsbereich

$c_{Me^{++}} = 0{,}8 - 3{,}5 \cdot 10^{-4}$ mol·l^{-1}

$c_{ATP^{4-}}$ sowie $c_{ATPH^{3-}} = 0{,}1 - 3 \cdot 10^{-4}$ mol·l^{-1}

bei p_H-Werten zwischen 5,5 und 7,2 durchgeführt* (Adenosintriphosphorsäure sowie deren Calzium - und Magnesium-Verbindungen wurden von der Fa. Dr. Theodor Schuchardt, München, bezogen). Über ein angekoppeltes p_H-Indikator-Gleichgewicht konnte der Reaktionsablauf einer optischen Beobachtung zugänglich gemacht werden. Als geeignete Indikatoren fanden Phenolrot (p_K = 7,7; Absorptionsmaximum bei 560 mμ) und - bei den tieferen p_H-Werten - Chlorphenolrot (p_K = 5,9; Absorptionsmaximum bei 575 mμ) Verwendung.

Die Komplexbildung von Mg^{++} und Ca^{++} mit ATP verläuft nach dem Schema

$$\begin{array}{lcl} \text{I} & Me^{++} + ATP^{4-} + H^+ \underset{k_{21}}{\overset{k_{12}}{\rightleftharpoons}} MeATP^{2-} + H^+ & \text{II} \\ & \quad k_{13} \Big\downarrow \Big\uparrow k_{31} \qquad\qquad k_{24} \Big\downarrow \Big\uparrow k_{42} & \\ & Me^{++} + ATPH^{3-} \underset{k_{43}}{\overset{k_{34}}{\rightleftharpoons}} MeATPH^{-} & \\ \text{III} & & \text{IV} \end{array} \qquad \text{(R8)}$$

Im Falle des Mg^{++} stellen sich die protolytischen Gleichgewichte I ⇌ III und II ⇌ IV schnell gegenüber den Komplexbildungsvorgängen ein. Unabhängig davon, daß c_{MgATPH^-} bei den Versuchsbedingungen nur als stationäre Zwischenkonzentration vorliegt, zeigt dann ein System dieser Art nur eine längere (der Komplex-

* Die Untersuchungen wurden gemeinsam mit G. Hammes durchgeführt, der im Rahmen seiner Arbeiten über die Kinetik von Enzymreaktionen an diesen Messungen interessiert war.

bildung zuzuordnende) Zeitkonstante. Ihre Berechnung aus dem Ansatz

$$\frac{d(c_{ATP^{4-}} + c_{ATPH^{3-}})}{dt} = -k_{12}\, c_{Mg^{++}}\, c_{ATP^{4-}} + k_{21}\, c_{MgATP^{2-}} - k_{34}\, c_{Mg^{++}}\, c_{ATPH^{3-}} + k_{43}\, c_{MgATPH^{-}}$$

führt zu dem Ausdruck

$$\frac{1}{\tau} = \frac{k_{21}}{1+\frac{k_{24}\cdot c_{H^+}}{k_{42}}} + \frac{k_{43}}{1+\frac{k_{42}}{k_{24}\cdot c_{H^+}}} + \left[\frac{k_{12}}{1+\frac{k_{13}\cdot c_{H^+}}{k_{31}}} + \frac{k_{34}}{1+\frac{k_{31}}{k_{13}\cdot c_{H^+}}}\right]\cdot\left(c_{Mg^{++}} + c_{ATP^{4-}} + c_{ATPH^{3-}}\right) \qquad (24)$$

wobei

$$\frac{k_{42}}{k_{24}} = \frac{c_{MgATP^{2-}}\cdot c_{H^+}}{c_{MgATPH^{-}}} = 3{,}2\cdot 10^{-5} \text{ und } \frac{k_{31}}{k_{13}} = \frac{c_{ATP^{4-}}\cdot c_{H^+}}{c_{ATPH^{3-}}} = 3{,}2\ 10^{-7}$$

Berücksichtigung der experimentellen Bedingungen gestattet eine geringfügige Vereinfachung zu

$$\frac{1}{\tau} = k_{21} + k_{43}\cdot\frac{k_{24}\cdot c_{H^+}}{k_{42}} + \left[\frac{k_{12}}{1+\frac{k_{13}\cdot c_{H^+}}{k_{31}}} + \frac{k_{34}}{1+\frac{k_{31}}{k_{13}\cdot c_{H^+}}}\right]\cdot\left(c_{Mg^{++}} + c_{ATP^{4-}} + c_{ATPH^{3-}}\right) \qquad (24a)$$

Bei konstanter H^+-Konzentration sollte $\frac{1}{\tau}$ linear mit $(c_{Mg^{++}} + c_{ATP^{4-}} + c_{ATPH^{3-}})$ ansteigen. Wie aus Abb. 15 ersichtlich, genügen die experimentellen Befunde dieser Forderung.

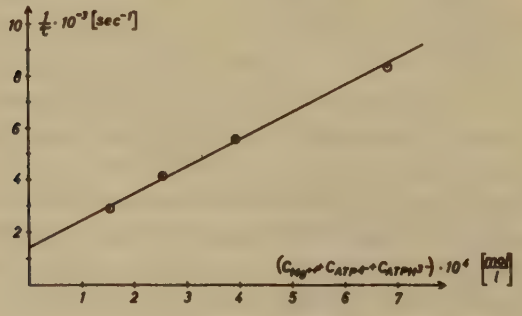


Abb. 15
Verlauf von $\frac{1}{\tau}$ mit $(c_{Mg^{++}} + c_{MgATP^{4-}} + c_{MgATPH^{3-}})$ bei $p_H = 7{,}2$

Die in Abb. 15 wiedergegebenen Meßergebnisse wurden bei $p_H = 7{,}2$ gewonnen. In diesem p_H-Gebiet liegen die protolytischen Gleichgewichte von Reaktionsschema (R8) weit auf Seiten der unprotonierten Formen. Die Komplexbildung erfolgt praktisch ausschließlich auf dem Wege I $\rightleftharpoons$ II.
Näherungsweise gilt dann

$$\frac{1}{\tau} \approx k_{21} + \frac{k_{12}}{1 + \frac{k_{13}\, c_{H^+}}{k_{13}}} \left(c_{Mg^{++}} + c_{ATP^{4-}} + c_{ATPH^{3-}}\right) \qquad (24b)$$

Die Gerade von Abb.15 liefert

$k_{12} = 1{,}2 \cdot 10^7\ l \cdot mol^{-1} \cdot sec^{-1}$ und $k_{21} = 1{,}4 \cdot 10^3\ sec^{-1}$

Für $\frac{c_{Mg^{++}} \cdot c_{ATP^{4-}}}{c_{Mg\,ATP^{2-}}} = \frac{k_{21}}{k_{12}}$ ergibt sich damit $1{,}2 \cdot 10^{-4}\ mol \cdot l^{-1}$,
in guter Übereinstimmung mit dem von Martell und Schwarzenbach zitierten Wert $1{,}0 \cdot 10^{-4}$.

Eine weitergehende Auswertung aufgrund von Gl. (24a) und unter Benutzung auch der bei höheren H^+-Konzentrationen erzielten Ergebnisse erlaubt die Bestimmung aller an der Komplexbildung beteiligten Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten. Es resultieren (bei $\vartheta_m = 28^oC$) die Werte :

$k_{12} = 1{,}2(\pm 0{,}3) \cdot 10^7\ l \cdot mol^{-1} \cdot sec^{-1}$; $k_{21} = 1{,}2\ (\pm 0{,}3) \cdot 10^3\ sec^{-1}$

$k_{34} = 3{,}5(\pm\ 2) \cdot 10^6\ l \cdot mol^{-1} \cdot sec^{-1}$; $k_{43} = 3{,}5\ (\pm\ 2) \cdot 10^4\ sec^{-1}$

Analog den Verhältnissen bei der Komplexbildung mit Metallphthalein sind auch hier k_{12} und k_{34} als Brutto-Geschwindigkeitskonstanten der über Zustände des Typs $[Mg(H_2O)ATP]^{2-}$ verlaufenden Rekombinationsreaktion zu betrachten. Die Gleichgewichtskonstante K/π der Begegnungsreaktion läßt sich im Falle 2-4 wertiger Elektrolyte zu etwa 10^{-2}, für 2-3 wertige zu $\sim 3 \cdot 10^{-2}$ abschätzen. Entsprechend den Betrachtungen von Seite 49 ergeben sich mit diesen Angaben für die Geschwindigkeit des Abbaus der inneren Hydratschicht des Mg^{++}-Ions auch bei dessen Rekombination mit ATP^{4-} und $ATPH^{3-}$ Werte der Größenordnung $10^5\ sec^{-1}$. Die be-

reits früher gezogenen Schlußfolgerungen hinsichtlich der Abhängigkeit dieses Vorgangs von der Natur des jeweiligen Kations bzw. Anions finden damit eine erneute Bestätigung.
Die Werte für die Zeitkonstante der Relaxation des Mg-ATP(H)-Gleichgewichts lagen bei den durchgeführten Experimenten zwischen $1 \cdot 10^{-4}$ und $4 \cdot 10^{-4}$ sec. Daneben konnte noch eine zweite, etwa 10 mal kürzere Zeitkonstante festgestellt werden, die auch bei Abwesenheit von Metallionen zu beobachten war und einer Protonenübergangsreaktion zuzuschreiben ist. Hierüber soll im nächsten Abschnitt ausführlich berichtet werden.
Die Komplexbildungsgeschwindigkeit der Adenosintriphosphorsäure mit Ca^{++} ließ sich nicht exakt bestimmen. Erwartungsgemäß erfolgt die Gleichgewichtseinstellung dieses Vorgangs bedeutend schneller als im Falle des Mg^{++}. Die Zeitkonstante der Reaktion ($\tau < 2\ \mu$sec) liegt in einem Bereich, in dem die durch Einstreuung des während der Kondensatorentladung auftretenden Magnetfeldes auf die Emitterfolger hervorgerufenen Störungen noch nicht vollständig abgeklungen sind. Für k_{12} und k_{21} lassen sich daher nur untere Grenzwerte angeben:

$$k_{12} > 1 \cdot 10^{9}\ l \cdot mol^{-1} \cdot sec^{-1}; \qquad k_{21} > 2{,}5 \cdot 10^{5}\ sec^{-1}$$

Dieses Ergebnis steht in Übereinstimmung mit dem bereits früher gewonnenen Befund, demzufolge Ca^{++} mindestens 100 mal schneller rekombiniert als das Mg^{++}-Ion.

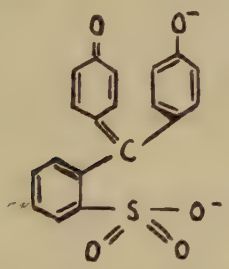
B. Protolytische Reaktionen

Protonenübergangsreaktionen im System Adenosintriphosphorsäure - Phenolrot

OH^- - und H^+ - Ionen diffundieren als Dissoziationsprodukte der H_2O-Molekeln in wässrigen Lösungen nach einem speziellen Wanderungsmechanismus, der ihnen eine ungewöhnlich hohe Beweg-

lichkeit verleiht und für die unter Beteiligung von OH^- bzw. H^+ verlaufenden Reaktionen zu besonders großen Geschwindigkeitskonstanten führt. Untersucht man das Relaxationsverhalten derartiger Systeme - z.B. eines Indikatorgleichgewichts - bei einem konstanten, in der Nähe des Neutralpunktes liegenden p_H-Wert, so lassen sich die Zeitkonstanten der Gleichgewichtseinstellung in einen mit der Temperatursprung-Methode sehr bequem erfaßbaren Bereich verschieben. Die der Konstanthaltung des p_H dienenden Pufferkomponenten dürfen hierbei nur in relativ geringen Konzentrationen vorliegen, um die durch deren Katalyse hervorgerufene Reaktionsbeschleunigung in mäßigen Grenzen zu halten. Dieser Forderung kann nur Genüge getan werden, wenn der p_K-Wert der Puffersubstanz selbst auch in der Nähe von 7 liegt. Eine geeignete Verbindung dieser Art stellt die Adenosintriphosphorsäure dar ($p_K = 6{,}5$).

Bei den im folgenden beschriebenen Versuchen fand als Indikator Phenolrot Verwendung. Das Anion dieses Farbstoffs besitzt die Struktur



$= Ind^{2-}$

In 0,1 n KNO_3-Lösung und bei $\vartheta = 22^oC$ wurde der p_K-Wert des Schrittes $HInd^- \rightleftharpoons H^+ + Ind^{2-}$ mittels zweier, voneinander unabhängiger Methoden (Aufnahme der Titrationskurve und Messung der Änderung der Extinktion einer Phenolrot-Lösung in Abhängigkeit von der H^+-Konzentration) zu $p_K = 7{,}7$ bestimmt.

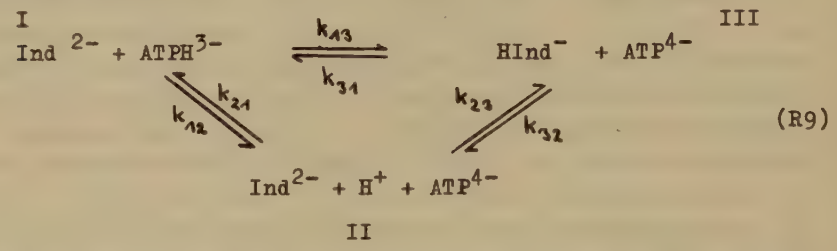
Also gilt

$$\frac{c_{H^+} \cdot c_{Ind^{2-}}}{c_{HInd^-}} = \frac{K}{f} = 2{,}0\ (\pm\ 0{,}2) \cdot 10^{-8}\ mol \cdot l^{-1}$$

Ein zweites Proton lagert die Verbindung (im Gegensatz zum

Phenolphthalein) erst unterhalb $p_H = 3$ an.
Die Messungen wurden bei $p_H = 6{,}8$ durchgeführt. Dem entspricht wegen $f_{H^+} = 0{,}8$ (= Aktivitätskoeffizient) eine H^+-Konzentration von $2 \cdot 10^{-7}$ mol·l^{-1}. Die Konzentration an Ind^{2-} betrug $4 \cdot 10^{-6}$ mol·l^{-1}, die an $ATPH^{3-}$ $2 \cdot 10^{-5}$ bis $1 \cdot 10^{-4}$ mol·l^{-1}.

Das Schema der protolytischen Reaktionen des Systems sei hier dargestellt:



(R9)

Der Protonenaustausch zwischen den Komponenten der Adenosintriphosphorsäure und denen des Indikators kann auf zwei verschiedenen, parallel verlaufenden Wegen vor sich gehen:

1. Direkter Protonenübergang zwischen den Reaktionspartnern (I ⇌ III). Die reziproke Relaxationszeit dieses Prozesses ergibt sich unmittelbar zu

$$\frac{1}{\tau_1} = k_{13}(c_{ATPH^{3-}} + c_{Ind^{2-}}) + k_{31}(c_{ATP^{4-}} + c_{HInd^-})$$

Die Größe der diffusionsbestimmten Geschwindigkeitskonstante k_{13} läßt sich mit Hilfe der Formel von Debye (38) abschätzen. Auf Grund des Ladungszustands der Reaktionspartner (-2,-3) sollte ihr Wert etwa 100 mal kleiner sein als der für +1, -1 - Elektrolyte und somit bei $5 \cdot 10^8$ l·mol^{-1}·sec^{-1} liegen.

2. Die Gleichgewichtseinstellung erfolgt über die freien Protonen der Lösung (I ⇌ II ⇌ III). Wegen

$$c_{H^+} \ll c_{Ind^{2-}}, c_{ATPH^{3-}}, c_{HInd^-}, c_{ATP^{4-}}$$

ist II hierbei als stationärer Zwischenzustand zu betrachten.

Folglich ist

$$\frac{dc_{H^+}}{dt} = 0 \qquad \text{und} \qquad \frac{dc_I}{dt} = -\frac{dc_{III}}{dt} \qquad \text{zu setzen.}$$

Man gewinnt dann aus

$$\frac{dc_I}{dt} = -\frac{k_{12}\cdot c_{ATPH^{3-}}\cdot k_{23}\cdot c_{Ind^{2-}}\cdot c_{H^+} - k_{21}\cdot c_{ATP^{4-}}\cdot c_{H^+}\cdot k_{32}\cdot c_{HInd^-}}{k_{21}\cdot c_{ATP^{4-}}\cdot c_{H^+} + k_{23}\cdot c_{Ind^{2-}}\cdot c_{H^+}}$$

für die reziproke Relaxationszeit :

$$\frac{1}{\tau_2} = \frac{k_{12}\cdot k_{23}\cdot(c_{ATPH^{3-}} + c_{Ind^{2-}}) + k_{21}\cdot k_{32}(c_{ATP^{4-}} + c_{HInd^-})}{k_{21}\cdot c_{ATP^{4-}} + k_{23}\cdot c_{Ind^{2-}}}$$

Werden beide Reaktionswege durchlaufen, so lautet der exakte Ausdruck für $\frac{1}{\tau}$

$$\frac{1}{\tau} = \frac{k_{23}\, c_{H^+}\left(1+\frac{c_{Ind^{2-}}}{c_{ATPH^{3-}}}\right) + k_{32}\left(1+\frac{c_{HInd^-}}{c_{ATP^{4-}}}\right)}{1+\frac{k_{23}\cdot c_{Ind^{2-}}}{k_{21}\cdot c_{ATP^{4-}}}}$$

$$+ k_{13}\,(c_{ATPH^{3-}} + c_{Ind^{2-}}) + k_{31}\,(c_{ATP^{4-}} + c_{HInd^-}) \qquad (25)$$

Aus den bekannten Gleichgewichtskonstanten ergeben sich die Beziehungen

$$\frac{k_{13}}{k_{31}} = \frac{c_{HInd^-}\cdot c_{H^+}\cdot c_{ATP^{4-}}}{c_{Ind^{2-}}\cdot c_{H^+}\cdot c_{ATPH^{3-}}} = \frac{3{,}2\cdot 10^{-7}}{2{,}0\cdot 10^{-8}} = 16 \quad , \quad \text{sowie}$$

$$\frac{k_{13}\cdot c_{ATPH^{3-}}}{k_{31}\cdot c_{ATP^{4-}}} = \frac{c_{HInd^-}\cdot c_{H^+}}{c_{Ind^{2-}}\cdot c_{H^+}} = \frac{2\cdot 10^{-7}}{2\cdot 10^{-8}} = 10 \quad \text{und}$$

$$\frac{k_{23}\cdot c_{H^+}}{k_{32}} = \frac{c_{HInd^-}\cdot c_{H^+}}{c_{Ind^{2-}}\cdot c_{H^+}} = \frac{2\cdot 10^{-7}}{2\cdot 10^{-8}} = 10$$

Ferner ist $\frac{k_{21}}{k_{12}} = \frac{c_{ATPH^{3-}}}{c_{ATP^{4-}} \cdot c_{H^+}} = \frac{1}{3{,}2 \cdot 10^{-7}} = 3{,}1 \cdot 10^6$

und das Verhältnis k_{21}/k_{23} läßt sich aufgrund der Elektrostatik der Reaktionen II → I (Ladungstyp: +1, -4) bzw. II → III (+1, -2) zu ca. $k_{21}/k_{23} \approx 2$ abschätzen.

Bei Berücksichtigung dieser Beziehungen und unter Benutzung der in Tab. 5 aufgeführten Konzentrationsangaben

Tabelle 5

Konzentrationsverhältnisse und Ergebnisse der Experimente am System Adenosintriphosphorsäure - Phenolrot

	p_H	$c_{ATP^{4-}} \cdot 10^5$	$c_{ATPH^{3-}} \cdot 10^5$	$c_{Ind^{2-}}$	c_{HInd^-}	$\tau \cdot 10^6$ (sec)
A	6,75	2,92	2,08	$4\ 10^{-6}$	$4\ 10^{-5}$	36
B	6,77	5,96	4,04	"	"	25
C	6,82	12,5	7,5	"	"	14
D	6,86	18,6	10,2	"	"	11

erhält man aus Gl. (25) in erster Näherung :

$$\frac{1}{\tau} \approx 1{,}1\ (k_{23} \cdot c_{H^+} + k_{13} \cdot c_{ATPH^{3-}})$$

Die graphische Darstellung der experimentell gewonnenen $\frac{1}{\tau}$-Werte gegen $c_{ATPH^{3-}}$ zeigt auch wirklich eine praktisch lineare Abhängigkeit.

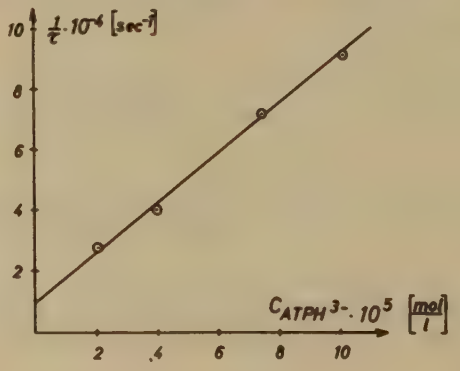


Abb. 16
Änderung von $\frac{1}{\tau}$ mit $c_{ATPH^{3-}}$ bei $p_H = 6{,}8$ und $\vartheta_m = 13^\circ C$

In Abb. 17 ist eine Aufnahme des Relaxationseffektes wiedergegeben.

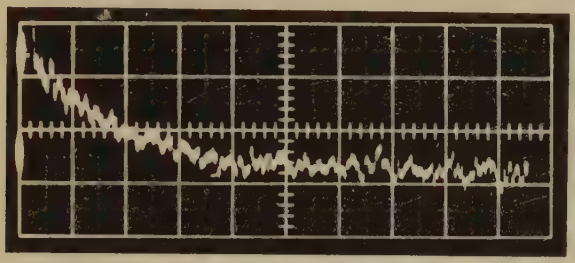


Abb. 17
Oszillogramm der Gleichgewichtseinstellung im System ATP-Phenolrot. (Zeitauslenkung: 20 μsec/cm)

Mit den Angaben der Tabelle 5 ließen sich über Gl. (25) die Werte für folgende Geschwindigkeitskonstanten ermitteln:

$k_{13} = 7(\pm 1{,}5)\cdot 10^{8}\ l\cdot mol^{-1}\cdot sec^{-1}$; $k_{31} = 4{,}4(\pm 1{,}0)\cdot 10^{7}\ l\cdot mol^{-1}\cdot sec^{-1}$

$k_{23} = 3\ (\pm 1{,}5)\cdot 10^{10}\ l\cdot mol^{-1}\cdot sec^{-1}$; $k_{32} = 6(\pm 3{,}0)\cdot 10^{2}\ sec^{-1}$

Weiterhin ergibt sich mit $k_{21}/k_{23} \approx 2$ als Abschätzung für k_{21}:

$k_{21} \approx 6\cdot 10^{10}\ l\cdot mol^{-1}\cdot sec^{-1}$ und daraus $k_{12} \approx 1{,}9\cdot 10^{4}\ sec^{-1}$.

Die Ergebnisse belegen, daß mit der Temperatursprungmethode auch die am schnellsten verlaufenden chemischen Reaktionen (k-Werte $> 10^{10}$) erfaßbar sind. Die experimentell ermittelten Beträge für die Geschwindigkeitskonstanten diffusionsbestimmter Reaktionen stehen in guter Übereinstimmung mit den nach der Theorie von Debye zu erwartenden Werten.

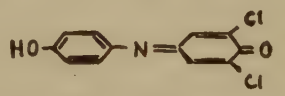
C. Redox - Reaktionen

Untersuchungen am System $[Fe(CN)_6]^{4-}/[Fe(CN)_6]^{3-}$ - Dichlorphenol-indophenol

Als letztes Beispiel soll eine Elektronenübertragungsreaktion untersucht werden; auch hierfür ist das Temperatursprung-Verfahren sehr gut geeignet. Es muß jedoch voraus gesetzt werden, daß der Reaktionsablauf mit einer Änderung der Zusammensetzung des Systems verbunden ist. Vorgänge der Art

$$Fe^{2+} + Fe^{3+} \rightleftharpoons Fe^{3+} + Fe^{2+}$$

stellen keine Reaktionen im makroskopischen Sinne dar und lassen sich mit dieser Methode nicht erfassen.
Die genannte Voraussetzung ist hingegen gegeben, wenn man ein potentialbildendes System in Gegenwart eines Redox-Indikators einem T-Sprung unterwirft. Als Folge der Temperaturabhängigkeit der Redox-Potentiale tritt dann eine Gleichgewichtsverschiebung auf, die sich über die Extinktion der Indikatorkomponenten in ihrer zeitlichen Abhängigkeit bequem verfolgen läßt.
Zur Potentialeinstellung diente bei den Untersuchungen $[Fe(CN)_6]^{4-}/[Fe(CN)_6]^{3-}$. Das Normalpotential dieses Systems hat den Wert 0,44 Volt (40). Die Konzentrationen der komplexen Eisencyanide betrugen 10^{-2} bis 10^{-3} mol·l^{-1}. Als Redoxindikator fand Dichlorphenol-indophenol *



in $\sim 10^{-4}$ molarer Konzentration Verwendung. Sein Umschlagspotential (Normalpotential ($p_H = 0$) : 0,67 V (41)) wurde durch Einstellen einer entsprechenden H^+-Konzentration ($p_H \sim 3$-4) auf den Wert des Ferrocyanid/Ferricyanid - Potentials gebracht.
Der nach einem Temperatursprung auftretende Relaxationseffekt gibt die Änderungen der Konzentrationen der Indikatorkomponenten infolge der Oxydation bzw. Reduktion durch die Fe-cyanid - Komplexe als Funktion der Zeit wieder (Abb. 18). Die Messungen wurden mit Licht der Wellenlänge $\lambda = 506$ mμ ausgeführt.

* Die Substanz wurde von der Fa. E. Merck, Darmstadt, bezogen.

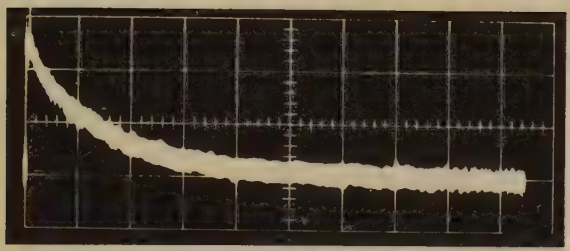
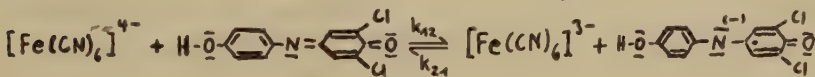
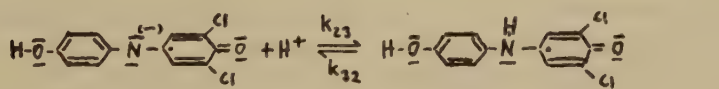


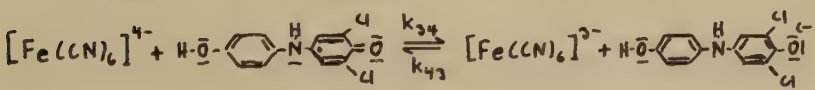
Abb. 18
Relaxationseffekt am System $[Fe(CN)_6]^{4-}$ / $[Fe(CN)_6]^{3-}$ - Dichlorphenol-indophenol. (Zeitauslenkung: 1 msec/cm)

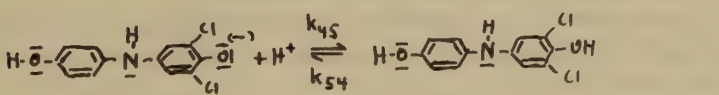
Für die Oxydation bzw. Reduktion der Indikatorkomponenten durch die Fe-cyanid-Komplexe wird ein Mechanismus angenommen, bei dem die Übertragung der beiden Elektronen in stufenweiser Reaktion erfolgt. Hierbei tritt als Zwischenprodukt ein Semichinon-Radikal auf. Die Existenz derartiger (monomerer) Semichinone im Redox-Gleichgewicht von Farbstoffen ähnlicher Struktur konnte von Schwarzenbach und Michaelis (42) nachgewiesen werden.
Das vollständige Reaktionsschema läßt sich mithin in folgender Weise formulieren:





(R10.





Für die weiteren Ableitungen werden zur Vereinfachung der Schreibweise Abkürzungen gebraucht, deren Bedeutung aus den folgenden, den obigen entsprechenden Gleichungen hervorgeht:

$$
\begin{aligned}
F_2 + Ox &\underset{k_{21}}{\overset{k_{12}}{\rightleftharpoons}} F_3 + R^- && (a)\\
R^- + H^+ &\underset{k_{32}}{\overset{k_{23}}{\rightleftharpoons}} HR && (b)\\
F_2 + HR &\underset{k_{43}}{\overset{k_{34}}{\rightleftharpoons}} F_3 + Red^- && (c)\\
Red^- + H^+ &\underset{k_{54}}{\overset{k_{45}}{\rightleftharpoons}} HRed && (d)
\end{aligned}
\qquad (R10)
$$

(F_2 und F_3 stehen für $[Fe(CN)_6]^{4-}$ und $[Fe(CN)_6]^{3-}$; Ox, R^-, HR, Red^- und HRed bezeichnen die verschiedenen Indikatorformen).
Es liegt somit ein vierstufiger Reaktionsmechanismus vor. Die beobachteten, relativ langzeitigen Relaxationseffekte (Größenordnung: 1 msec) sind den Stufen (a) bzw. (c) - also den Elektronenübertragungsreaktionen - zuzuschreiben, während sich die protolytischen Gleichgewichte (b) und (d) bei $p_H \sim 4$ sehr rasch einstellen.
Die Gleichgewichts-Konzentrationen der Radikal-Formen des Indikators sind klein gegenüber denen des oxydierten und reduzierten Zustands. Dasselbe gilt wegen $\frac{c_{Red^-} \cdot c_{H^+}}{c_{HRed}} = 1 \cdot 10^{-7}$ (41) für c_{Red^-}:

$$c_{R^-}\ ,\ c_{HR}\ ,\ c_{Red^-} \ll c_{Ox}\ ,\ c_{HRed}$$

Diese Komponenten treten daher nur in Gestalt stationärer Zwischenkonzentrationen auf. Also gilt

$$\frac{dc_{R^-}}{dt} = \frac{dc_{HR}}{dt} = \frac{dc_{Red^-}}{dt} = 0 \qquad \text{und} \qquad \frac{dc_{Ox}}{dt} = -\frac{dc_{HRed}}{dt}$$

Das System kann aus diesem Grunde nur eine Zeitkonstante zeigen. Die Experimente bestätigen diese Erwartung.
Unter Berücksichtigung der Tatsache, daß die Konzentrationen der komplexen Eisencyanide 15 bis 1000 mal größer sind als die der Indikatorkomponenten und daher als konstant angesehen werden

können, errechnet sich aus

$$\frac{dc_{Ox}}{dt} = -k_{12} \cdot c_{F_2} \cdot c_{Ox} + k_{21} \cdot c_{F_3} \cdot c_{R^-}$$

und den Stationaritätsbedingungen, gegeben durch

$$\frac{dc_{R^-}}{dt} = k_{12} \cdot c_{F_2} \cdot c_{Ox} - k_{21} \cdot c_{F_3} \cdot c_{R^-} + k_{32} \cdot c_{HR} - k_{23} \cdot c_{R^-} c_{H^+} = 0$$

$$\curvearrowright \quad c_{R^-} = \frac{k_{12} \cdot c_{F_2} \cdot c_{Ox} + k_{32} \cdot c_{HR}}{k_{23} \cdot c_{H^+} + k_{21} \cdot c_{F_3}}$$

sowie die entsprechenden Gleichungen für $\frac{dc_{HR}}{dt}$ und $\frac{dc_{Red^-}}{dt}$,

für die Relaxationszeit τ des Systems der Ausdruck

$$\tau = \frac{k_{34} \cdot c_{F_2} \cdot \left(1 + \frac{k_{21} \cdot c_{F_3}}{k_{23} \cdot c_{H^+}}\right) + k_{21} \cdot c_{F_3} \cdot \frac{k_{32}}{k_{23} \cdot c_{H^+}} \left(1 + \frac{k_{43} \cdot c_{F_3}}{k_{45} \cdot c_{H^+}}\right)}{k_{12} \cdot k_{34} \cdot c_{F_2}^2 + k_{21} \cdot k_{43} \cdot c_{F_3}^2 \cdot \frac{k_{32}}{k_{23} \cdot c_{H^+}} \cdot \frac{k_{54}}{k_{45} \cdot c_{H^+}}} \qquad (26)$$

Das Verhältnis der beiden Summanden des Nenners

$$\frac{k_{12} \cdot k_{34} \cdot c_{F_2}^2}{k_{21} \cdot k_{43} \cdot c_{F_3}^2 \cdot \frac{k_{32}}{k_{23} \cdot c_{H^+}} \cdot \frac{k_{54}}{k_{45} \cdot c_{H^+}}}$$

ist gleich dem Verhältnis $\frac{c_{HRed}}{c_{Ox}}$

und damit (näherungsweise) bekannt.

Die Resultate der durchgeführten Experimente und Angaben über die Konzentrationsverhältnisse sind in Tabelle 6 zusammengestellt(Seite 64).

Wie ein Vergleich der Ergebnisse der Versuche A und B zeigt, ist offenbar $k_{23}\, c_{H^+} \gg k_{21}\, c_{F_3}$ und $k_{45}\, c_{H^+} \gg k_{43}\, c_{F_3}$, d.h. die Klammerausdrücke im Zähler der Gleichung (26) sind ~ 1.

Anders ist die lineare Abhängigkeit der Größe $\frac{1}{\tau}$ von c_{F_2} bzw. c_{F_3}

Tabelle 6

Konzentrationsverhältnisse (Angaben in $mol \cdot l^{-1}$) und Resultate der Versuche am System $[Fe(CN)_6]^{4-}/[Fe(CN)_6]^{3-}$ -Dichlorphenolindophenol ($\vartheta_m = 28^{\circ}C$).

	c_{F_2}	c_{F_3}	c_{Ox}	c_{HRed}	p_H	τ (msec)
A	$1{,}0\ 10^{-3}$	$1{,}0\ 10^{-3}$	$7\ 10^{-5}$	$3\ 10^{-5}$	4,2	6,8
B	$1{,}0\ 10^{-2}$	$1{,}0\ 10^{-2}$	$7\ 10^{-5}$	$3\ 10^{-5}$	4,2	0,7
C	$1{,}0\ 10^{-2}$	$5{,}0\ 10^{-3}$	$2{,}5\ 10^{-5}$	$7{,}5\ 10^{-5}$	4,1	0,9
D	$5{,}0\ 10^{-3}$	$1{,}0\ 10^{-2}$	$8\ 10^{-5}$	$2\ 10^{-5}$	4,0	1,3
E	$1{,}0\ 10^{-3}$	$1{,}0\ 10^{-2}$	$7\ 10^{-5}$	$2{,}5\ 10^{-5}$	3,2	1,9
F	$2{,}0\ 10^{-3}$	$1{,}0\ 10^{-2}$	$4\ 10^{-5}$	$5{,}5\ 10^{-5}$	3,2	1,0

nicht zu erklären. Das Verhältnis c_{HRed}/c_{Ox} läßt sich aus der Extinktion der Lösung oder (bei bekanntem Normalpotential des Indikators) aus dem p_H-Wert der Lösung und deren Redox-Potential - gegeben durch die Konzentrationen an $[Fe(CN)_6]^{4-}$ und $[Fe(CN)_6]^{3-}$ - ermitteln. Beide Methoden sind jedoch nicht sehr zuverlässig: Das $[Fe(CN)_6]^{4-}$ / $[Fe(CN)_6]^{3-}$ - Potential ist von anwesenden Fremdionen abhängig (43),und die Bestimmung auf Grund der Extinktionsmessung läßt eine Beeinträchtigung durch die Absorption der Radikalformen des Indikators möglich erscheinen. Außerdem ist der Ausdruck c_{HRed} / c_{Ox} stark von der H^+-Ionen-Konzentration abhängig.

Das Verhältnis der beiden Summanden im Zähler von Gl. (26) kann aus den experimentellen Ergebnissen (Tab. 6) in Verbindung mit den bekannten Werten für c_{F_2} , c_{F_3} und c_{H^+} ermittelt werden. Es lassen sich dann die Werte für die Elektronenübertragungs-Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k_{12} und k_{43} gewinnen. Man erhält aus den bei $p_H \approx 4$ durchgeführten Messungen:

$$k_{12} \approx 2 \cdot 10^5\ l \cdot mol^{-1} \cdot sec^{-1} \quad \text{und} \quad k_{43} \approx 8 \cdot 10^7\ l \cdot mol^{-1} \cdot sec^{-1}$$

Aus den oben angeführten Gründen ist die Fehlerbreite dieser Angaben relativ groß; die Werte können etwa bis auf einen Faktor

V. Zusammenfassung

Im ersten Teil der vorliegenden Arbeit wird eine Darstellung der Grundlagen des Temperatursprung-Verfahrens zur Untersuchung der Kinetik schnell verlaufender chemischer Reaktionen in wässrigen Lösungen gegeben und eine neue, auf diesem Prinzip beruhende Meßanordnung beschrieben.
Die sprungartige Temperaturerhöhung wird dadurch erzeugt, daß man eine mit der zu untersuchenden Lösung gefüllte Elektrodenzelle als Widerstand der Entladung eines Hochspannungskondensators aussetzt. Durch Verwendung hinreichend kleiner Kondensatorkapazitäten - 1,7 bis 6,7 10^{-8} F - läßt sich mit einem Entladewiderstand von ca. 40 Ω die Zeitkonstante der Temperaturerhöhung auf 0,34 - 1,3 10^{-6} Sekunden beschränken. Die geringe Kapazität macht andererseits zur Erzielung einer genügend großen Energieübertragung die Anwendung sehr hoher Spannungen erforderlich. Sie betragen bei der beschriebenen Apparatur 60 - 100 KV und führen zu ΔT-Werten von etwa 10°. Eine optische Methode dient zur Verfolgung der nach einem Temperatursprung auftretenden chemischen Relaxation. Die Änderungen der Absorption der Lösung im sichtbaren oder UV-Bereich des Spektrums werden von einer mit einer Xenon-Hochdrucklampe als Lichtquelle ausgerüsteten spektralphotometrischen Einrichtung in Abhängigkeit von der Zeit gemessen und oszillographisch registriert. Die Anordnung gestattet die Ermittlung von Zeitkonstanten zwischen $\sim 2 \cdot 10^{-6}$ sec und 1,5 sec.
Der zweite Teil der Arbeit gibt einen Überblick über die verschiedenartigen Anwendungsmöglichkeiten des Temperatursprung-Verfahrens. Drei Typen schneller Reaktionen wurden untersucht:

a) Komplexbildungs-Reaktionen
b) Protolytische Reaktionen
c) Redox-(Elektronenübergangs-) Reaktionen.

Zu a)
Wässrige Lösungen von Berylliumsulfat ($c = 0{,}2\ mol \cdot l^{-1}$; $p_H = 2{,}5$) zeigen einen Relaxationseffekt ($\tau = 8 \cdot 10^{-4}$ sec) der durch die

mit dem Dissoziations- bzw. Rekombinationsprozeß verbundenen Umwandlungen in der inneren Koordinationssphäre des Be^{++}-Ions hervorgerufen wird. Wegen des kleinen Radius des Kations gehen diese Austauschreaktionen relativ langsam vor sich. Aus den Messungen resultiert $k = 1{,}3 \cdot 10^3$ sec^{-1} für die Entfernung eines SO_4^{--}-Ions und $k \approx 10^2$ sec^{-1} für die Substitution einer Wassermolekel der inneren Koordinationssphäre des Be^{++}-Ions.
Bei höheren p_H-Werten (3 - 4) treten zwei weitere Relaxationseffekte auf, die den Hydrolysereaktionen des Berylliums zuzuordnen sind. Die Konzentrations-und p_H-Abhängigkeit ihrer Zeitkonstanten läßt darauf schließen, daß in ihnen die Bildung zweikerniger Hydrolyseprodukte zum Ausdruck kommt.

Weiterhin wurde die Komplexbildung von Mg^{++} und Ca^{++} mit Metallphthalein untersucht. Aus der Konzentrationsabhängigkeit der gemessenen Relaxationszeiten ließen sich die Geschwindigkeitskonstanten für die Rekombinations - und Dissoziationsreaktionen ermitteln. Die beiden Ionen zeigen hinsichtlich ihres kinetischen Verhaltens große Unterschiede. Ca^{++} reagiert etwa 100 mal schneller als Mg^{++}. Das gilt insbesondere für den Abbau der inneren Koordinationssphäre der Kationen. Die Geschwindigkeitskonstante dieses Reaktionsschrittes läßt sich aus der gemessenen Bruttogeschwindigkeit abschätzen. Für Mg^{++} erhält man einen Wert der Größenordnung 10^5 sec^{-1}, für $Ca^{++} \approx 10^7$ sec^{-1}. Zu dem gleichen Resultat hatten bereits frühere Messungen an den stark dissoziierenden Sulfatkomplexen der Metallionen geführt, die die Geschwindigkeit dieses Teilschritts unmittelbar ergeben.
Bei Anwesenheit einer größeren Menge von Metallionen-Puffer greifen dessen Komponenten selbst in das Reaktionsgeschehen ein, die Gleichgewichtseinstellung erfolgt beschleunigt. Die Pufferkatalyse zeigt an, daß der Metallkomplex der Puffersubstanz in der Lage ist, sein Metallion unmittelbar auf den eigentlichen Reaktionspartner (Metallphthalein) zu übertragen. Als Zwischenstufen treten bei diesem Vorgang höhere Komplexe auf, in denen auf ein Metallion zwei chelatartig gebundene Liganden entfallen (YMeX). Auch die Bildungsgeschwindigkeit dieser Komplexe ist im Falle des Ca^{++} etwa um zwei Größenordnungen höher als bei Mg^{++}.

Die an diesem System gefundenen Unterschiede hinsichtlich der Reaktionsgeschwindigkeiten von Mg^{++} und Ca^{++} wurden durch weitere Untersuchungen mit Adenosintriphosphorsäure (ATP) als Komplexpartner voll bestätigt. Im Hinblick auf die Bedeutung dieser Reaktionen für enzymatische Prozesse gewinnt das unterschiedliche Verhalten von Mg^{++} und Ca^{++} für diesen speziellen Fall besonderes Interesse.
Darüber hinaus ist wohl auf Grund des bisher vorliegenden Materials die Annahme gerechtfertigt, daß hier eine allgemeingültige Gesetzmäßigkeit vorliegt, derzufolge der geschwindigkeitsbestimmende Schritt bei Komplexreaktionen durch die Umwandlungen in der inneren Koordinationssphäre des Kations gegeben ist. Im Falle der Rekombination erfolgt dieser Vorgang - der Abbau von H_2O-Molekeln - mit einer Geschwindigkeit, die praktisch allein von der Natur des jeweiligen Kations abhängt und keinen wesentlichen Einfluß des speziellen Komplexpartners erkennen läßt.

Zu b)
Unter geeigneten Bedingungen lassen sich mit dem Temperatursprung-Verfahren auch protolytische Reaktionen erfassen. Zu diesem Zweck ist es erforderlich, die Messungen in der Nähe des Neutralpunktes vorzunehmen und für Konstanz der H^+-Ionenkonzentration zu sorgen. Hierfür ist eine Puffersubstanz zu verwenden, deren p_K einen Wert in der Nähe von 7 aufweist, um ihre Konzentration relativ klein halten und damit die Pufferkatalyse unterdrücken zu können.
Untersuchungen wurden mit dem Indikator Phenolrot (protolytisches Gleichgewicht; $p_K = 7{,}7$) in Gegenwart von ATP als Puffer ($p_K = 6{,}5$) bei $p_H = 6{,}8$ durchgeführt. Durch Variation der Konzentrationsverhältnisse konnten sowohl die Geschwindigkeitskonstanten des Indikatorgleichgewichts ($H^+ + Ind^{2-} \overset{k_1}{\rightleftharpoons} HInd^-$) als auch die der direkten Protonenübertragung vom Puffer auf den Indikator ($ATPH^{3-} + Ind^{2-} \overset{k_2}{\rightleftharpoons} ATP^{4-} + HInd^-$) experimentell ermittelt werden. Beide Reaktionen sind diffusionsbestimmt. Die Resultate - $k_1 = 3 \cdot 10^{10}\ l \cdot mol^{-1} \cdot sec^{-1}$ und $k_2 = 7 \cdot 10^{8}\ l \cdot mol^{-1} \cdot sec^{-1}$ - stehen in guter Übereinstimmung mit den nach der Theorie zu erwartenden Werten.

Zu c)

Elektronenübergangsreaktionen wurden an dem System $[Fe(CN)_6]^{4-}$ / $[Fe(CN)_6]^{3-}$ -Dichlorphenol-indophenol untersucht. Bei der Reduktion bzw. Oxydation des Redox-Indikators durch die Fe-cyanid-Komplexe werden in stufenweiser Reaktion zwei Elektronen und zwei Protonen übertragen.

Wie die Auswertung der experimentellen Befunde erkennen ließ, besteht der geschwindigkeitsbestimmende Schritt dieser Reaktionsfolge in der Übertragung des ersten Elektrons beim Reduktions- bzw. Oxydations-Vorgang. Aus der für das angegebene Reaktionsschema errechneten Relaxationszeit und den Ergebnissen der bei $p_H \sim 4$ durchgeführten Experimente lassen sich die Geschwindigkeitskonstanten dieser Reaktionsschritte ermitteln. Es resultiert : $k \approx 2 \cdot 10^5$ $l \cdot mol^{-1} \cdot sec^{-1}$ für die Aufnahme des ersten Elektrons durch den oxydierten Indikator und $k' \approx 8 \cdot 10^7$ $l \cdot mol^{-1} \cdot sec^{-1}$ für die Abgabe des ersten Elektrons der reduzierten Verbindung. Hierbei ist jedoch vorausgesetzt, daß entsprechend dem angegebenen Reaktionsschema dem ersten Schritt der Oxydation des Indikators ein protolytisches Gleichgewicht vorgelagert ist. Greift hingegen die Oxydation am undissoziierten Molekül an, so ergibt sich auch für k' ein Wert der Größenordnung 10^5 $l\ mol^{-1} sec^{-1}$.

VI. Literaturverzeichnis

1) H. Hartridge, F.J.W. Roughton: Proc.Royal Soc. A 104(1923),376
2) R. Brdicka, K. Wiesner: Collect.Czech.Chem.Comm. 12 (1947),138
3) J. Koutecky, R. Brdicka: Collect.Czech.Chem.Comm.12 (1947),337
4) L. Gierst, A. Juliard: J.Phys.Chem. 57 (1953), 701
5) P. Delahay: Discuss. Faraday Soc. 17 (1954), 205
6) H. Gerischer: Z. physik. Chem. NF 2 (1954), 79
7) A. Weller: Z.Elektrochem. 56 (1952), 662
8) A. Weller: Z.Elektrochem. 58 (1954), 849
9) A. Weller: Z.physik.Chem. NF 3 (1955), 238
10) H.S. Gutowsky, D.W. McCall, C.P. Slichter: J.Chem.Phys. 21 (1953), 279
11) R.A. Ogg: Discuss.Faraday.Soc. 17 (1954), 215
12) E. Grunwald, A. Loewenstein, S. Meiboom: J.Chem.Phys. 27 (1957), 630
13) A. Loewenstein, S. Meiboom: J.Chem.Phys. 27 (1957), 1067
14) M. Anbar, A. Loewenstein, S. Meiboom: J.Amer.Chem.Soc. 80 (1958), 2630
15) M. Eigen: Z.physik.Chem. NF 1 (1954), 176
16) J. Meixner:. Kolloid Z. 134 (1953), 3
17) M. Eigen, J. Schoen: Z. Elektrochem. 59 (1955), 483
18) M. Eigen, L. DeMaeyer: Z. Elektrochem. 59 (1955), 986
19) M. Wien, J. Schiele: Z. Physik 32 (1931), 545
20) H. Strehlow, M. Becker: Z. Elektrochem. 63 (1959), 457
21) M. Eigen, G. Kurtze, K. Tamm: Z. Elektrochem. 57 (1953), 103
22) M. Eigen: Discuss. Faraday Soc. 17 (1954), 194
23) E. Freedman: J.Chem.Phys. 21 (1953), 1784
24) G. Czerlinski, M. Eigen: Z. Elektrochem. 63 (1959), 652
25) H. Simon, R. Suhrmann: "Der lichtelektrische Effekt" Springer-Verlag (1958), 361
26) C.W. Davies: Discuss. Faraday Soc. 24 (1957), 85
27) M. Eigen, K. Tamm: Z. Elektrochem. (in Vorbereitung)
28) M. Prytz: Z. anorg. Chem. 180 (1929), 355
29) R.A. Gilbert, A.B. Garret: J.Amer.Chem.Soc. 78 (1956), 5501
30) H. Kakihana, L.G. Sillén: Acta Chem.Scand. 10 (1956), 985
31) J. Faucherre: Bull.Soc.chim. France,(1953), 1117 u. (1954),253

32) M. Teyssèdre, P. Souchay: Bull.Soc.chim.France, (1951), 945
33) J. Bjerrum: "Metal Ammine Formation in Aqueous Solutions." P. Haase and Son, Kopenhagen, (1941), 176
34) G. Mattock: J.Amer.Chem.Soc. 76 (1954), 4835
35) G. Anderegg, H. Flaschka, R. Sallmann, G. Schwarzenbach: Helv.chim.Acta 37 (1954), 113
36) G. Schwarzenbach, H. Ackermann, P. Ruckstuhl: Helv.chim.Acta 32 (1949), 1175
37) G. Schwarzenbach, E. Kampitsch, R. Steiner: Helv.chim. Acta 28 (1945), 828
38) P. Debye: Trans.Electrochem.Soc. 82 (1942), 265
39) A.E. Martell, G. Schwarzenbach: Helv.chim. Acta 39 (1956),653
40) O. Tomicek: "Chemical Indicators", London, (1951)
41) H.D. Gibbs, B. Cohen, R.K. Cannan: Publ. Health Rep. 40 (1925), 650
42) G. Schwarzenbach, L. Michaelis: J.Amer.Chem.Soc. 60(1938),1667
43) W.M. Latimer: "Oxidation Potentials", New York (1950), 212

L e b e n s l a u f

Am 24. März 1930 wurde ich, Hartmut Roland Otto Diebler, als zweiter Sohn des Verwaltungsangestellten Paul Diebler und seiner Ehefrau Erna, geb. Kraft, zu Schleiz in Thüringen geboren. Nach vierjährigem Besuch der Volksschule wurde ich 1940 in die Oberschule zu Schleiz aufgenommen, an der ich im Sommer 1948 die Reifeprüfung ablegte.

Nach zweijähriger Tätigkeit als Oberschulhelfer nahm ich im Oktober 1950 das Studium der Chemie in Jena auf. Im April 1954 legte ich das Diplomchemiker-Vorexamen und im Januar 1957 die Diplomchemiker-Hauptprüfung ab. Die Diplomarbeit hatte Untersuchungen über das Assoziationsverhalten von Lithiumverbindungen in wasserfreier Essigsäure zum Inhalt und war im Institut für physikalische Chemie der Friedrich-Schiller-Universität zu Jena unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. H. DUNKEN angefertigt worden.

Seit Ende des Jahres 1957 bin ich im Max-Planck-Institut für physikalische Chemie in Göttingen tätig, wo ich unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. C. WAGNER die vorliegende Arbeit durchgeführt habe.

Meine akademischen Lehrer während des Studiums waren vor allem die Herren Professoren G. DREFAHL, H. DUNKEN, F. HEIDE, F. HEIN, W. JOST, M. KERSTEN, E. KORDES, E. WEINEL und C. WAGNER.